SOURCE UNKNOWN

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

FEB 27 1957

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

SURPLUS
DUPLICATE
475

ТОМ
XXX

5- MAR 25 '
Copy 1957
1074493

12
ВЫПУСК

ДЕКАБРЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

OSURE 3 TO IR NO. 148-57
ATTACHE, BERN, SWITZERLAND

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ
Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ ДЛЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

С. Д. Громаков

В статье рассмотрены системы, состав которых изображается в правиль-ом тетраэдре [1]. Кроме того, нами принято, что длина ребра (в концентра-ионном тетраэдре состава) отвечает одному молю смеси. Как и в пре-ыдущих случаях [2,3], расчеты проводим для ликвидуса температур оявления первых кристаллов. Так же исходим из предположения, что войство в четверной системе изменяется непрерывно в зависимости от зменения состава (концентрации).

На рис. 1 изображен концентрационный тетраэдр состава для четвер-ой системы из компонентов A, B, C, D, которым отвечают значения свой-тва температуры плавления соответственно T_1, T_2, T_3, T_4.

В целях лучшего уяснения системы координат, принятой нами для диа-рамм состав — свойство (рис. 1) в правильном тетраэдре, необходимо начале остановиться на аналогичной системе координат в треугольной иаграмме. Воспользуемся из рис. 1 равносторонним треугольником ABD, как диаграммой состава тройной системы. Будем рассматривать реугольник в плоскостном изображении, принимая стороны треугольника а координатные оси x, z. Тогда состав, отвечающий фигуративной точке d, оторый, в свою очередь, получен из смесей a и b, будет найден следующим бразом. Двойные смеси a и b, содержащие по z мольных долей компо-ента D, будут

$$a = (1 - z)(\mathrm{A}) + z(\mathrm{D}), \tag{1}$$

$$b = (1 - z)(\mathrm{B}) + z(\mathrm{D}). \tag{2}$$

В соотношениях (1) и (2) обозначения букв в скобках отвечают одному олю каждого компонента, т. е.

$$(\mathrm{A}) = (\mathrm{B}) = (\mathrm{D}) = 1 \text{ молю}. \tag{3}$$

Исходя из смесей a и b, смесь, отвечающая составу d, по правилу ры-ага будет равна отношению

$$d = \frac{(db)}{(ab)} a + \frac{(ad)}{(ab)} b. \tag{4}$$

В соотношении (4) буквенные обозначения в скобках означают длины трезков. Как видно из построения на рис. 1, для треугольной диаграм-ы состава ABD, длины отрезков, выраженные через x, z будут равны

$$(ab) = 1 - z; \quad (ad) = x - \frac{z}{2}; \quad (db) = 1 - x - \frac{z}{2}. \tag{5}$$

Подставляя значения из уравнений (5) в (4), получим

$$d = \frac{1 - x - \frac{z}{2}}{1 - z} a + \frac{x - \frac{z}{2}}{1 - z} b. \tag{6}$$

И, далее, заменяя в уравнении (6) a и b из соотношений (1), (2), найде

$$d = \frac{1-x-\frac{z}{2}}{1-z}[(1-z)(\mathrm{A})+z(\mathrm{D})] + \frac{x-\frac{z}{2}}{1-z}[(1-z)(\mathrm{B})+z(\mathrm{D})] =$$

$$= z(\mathrm{D}) + \left(1-x-\frac{z}{2}\right)(\mathrm{A}) + \left(x-\frac{z}{2}\right)(\mathrm{B}). \quad (7$$

В последнем равенстве в уравнении (7) даны концентрации компоненто A, B, D в мольных долях; обозначая последние квадратными скобкам как это написано для соотношений (8), и учитывая равенство (3), получи

$$[\mathrm{A}] = 1-x-\frac{z}{2}; \quad [\mathrm{B}] = x-\frac{z}{2}; \quad [\mathrm{D}] = z. \quad (8$$

Теперь для определения уравнений сторон концентрационного треугол ника, исходя из соотношений (8) и рис. 1, поступаем так:

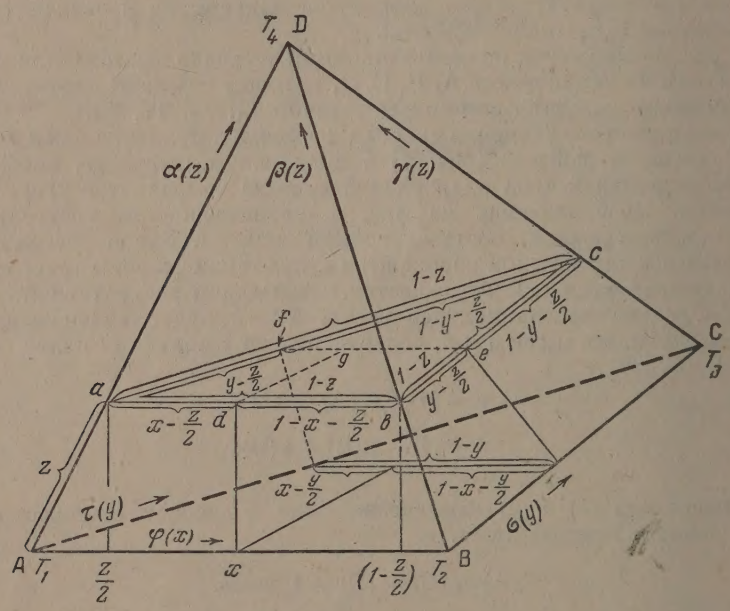


Рис. 1

Если [A] = 0, то и

$$1-x-\frac{z}{2} = 0. \quad (9$$

и, следовательно, составы смесей будут только из компонентов B и D и располагаться на стороне BD.

Если [B] = 0, то и

$$x-\frac{z}{2} = 0. \quad (10$$

двойные смеси будут располагаться на стороне AD.

Наконец, если

$$[\mathrm{D}] = 0, \text{ то и } z = 0, \quad (11$$

что отвечает двойным смесям на стороне AB.

Исходя из соотношений (9) — (11), координаты сторон треугольника остава ABD, именно BD, AD, AB, принято записывать так:

$$\mathrm{BD}\,\{z = 2(1-x), \qquad \mathrm{AD}\,\{z = 2x, \qquad \mathrm{AB}\,\{z = 0. \tag{12}$$

Если концентрационный треугольник применяется и как диаграмма остав — свойство, то при обычных методах изображения значения свойтва наносятся на перпендикулярах к плоскости треугольника состава, , таким образом, получаем пространственное изображение.

Если же изменение свойства задано функцией или, как в наших исслеованиях, функциями для двойных систем, то нет необходимости прибеать к пространственному изображению. Для этого достаточно дать этой ависимости алгебраическое выражение, т. е. наложить второе условие, огласно которому по ординатным сторонам треугольника располагаются соответствующие функции свойства. Тогда соотношения (12) запишутся ак:

$$T_2T_4\begin{cases} t = \beta(z) \\ z = 2(1-x) \end{cases}; \qquad T_1T_4\begin{cases} t = \alpha(z) \\ z = 2x \end{cases}; \qquad T_1T_2\begin{cases} t = \varphi(x) \\ z = 0. \end{cases} \tag{13}$$

Функции для кривых свойства t в двойных системах заданы на рис. 1. T_1, T_2, T_4 — значения того же свойства для компонентов A, B, D. Для азличных преобразований и вывода уравнений удобно пользоваться частыми значениями функций, именно:

$$\begin{aligned} t &= \varphi(0) = \alpha(0) = T_1; \\ t &= \varphi(1) = \beta(0) = T_2; \\ t &= \alpha(1) = \beta(1) = T_3. \end{aligned} \tag{14}$$

Теперь перейдем к рассмотрению системы координат в правильном тетрадре для четверной системы ABCD (рис. 1). Учтем, что система координат тетраэдре является пространственной, что значительно усложняет выоды.

Состав смеси g (рис. 1) приготовим, исходя из смесей e и f, а последние з смесей, соответственно b, c и a, c. Дополним недостающее соотношение ля двойной смеси c, аналогично соотношениям (1), (2):

$$c = (1-z)(\mathrm{C}) + z(\mathrm{D}). \tag{15}$$

Напишем соотношения для тройных смесей e и f, аналогично (4)

$$e = \frac{(ec)}{(bc)}\,b + \frac{(be)}{(bc)}\,c, \tag{16}$$

$$f = \frac{(fc)}{(ac)}\,a + \frac{(af)}{(ac)}\,c. \tag{17}$$

Как явствует из построения на рис. 1, в равносторонних треугольниах BCD, ACD длины отрезков (ec), (be), (bc) и (fc), (af), (bc), выраженные ерез значения координат y, z аналогично (5), будут

$$\begin{aligned} (ec) = (fc) &= 1 - y - \frac{z}{2}, \\ (be) = (af) &= y - \frac{z}{2}, \\ (bc) = (ac) &= 1 - z. \end{aligned} \tag{18}$$

Подставляя значения длин отрезков из соотношений (18) в (16), (17), олучим

$$e = \frac{1 - y - \frac{z}{2}}{1-z}\,b + \frac{y - \frac{z}{2}}{1-z}\,c, \tag{19}$$

$$f = \frac{1 - y - \frac{z}{2}}{1-z}\,a + \frac{y - \frac{z}{2}}{1-z}\,c. \tag{20}$$

И далее, для получения смеси g (рис. 1), смеси e и f комбинируем обратно пропорционально длинам отрезков по (fe), именно:

$$g = \frac{(ge)}{(fe)} f + \frac{(fg)}{(fe)} e. \tag{21}$$

Из построений на рис. 2 видим, что длины отрезков (ge), (fg), (fe), выраженные через x, y, z, будут

$$\begin{aligned} (ge) &= 1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}, \\ (fg) &= x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}, \\ (fe) &= 1 - y - \frac{z}{2}. \end{aligned} \tag{22}$$

Подставляя значения из (22) в (21), получим

$$g = \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} f + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} e.$$

Затем, заменяя значения f и e из (19) и (20), а последние на значения из (1), (2), (15), получим окончательное выражение для состава смеси g с участием компонентов A, B, C, D.

$$\begin{aligned} g = {} & \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} \left[\frac{1 - y - \frac{z}{2}}{1 - z} a + \frac{y - \frac{z}{2}}{1 - z} c \right] + \\ & + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} \left[\frac{1 - y - \frac{z}{2}}{1 - z} b + \frac{y - \frac{z}{2}}{1 - z} c \right] = \\ = {} & \frac{y - \frac{z}{2}}{1 - z} c + \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z} a + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z} b; \end{aligned} \tag{23}$$

$$\begin{aligned} g = {} & \frac{y - \frac{z}{2}}{1 - z} [(1 - z)(\mathrm{C}) + z(\mathrm{D})] + \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z} [(1 - z)(\mathrm{A}) + z(\mathrm{D})] + \\ & + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z} [(1 - z)(\mathrm{B}) + z(\mathrm{D})] = z(\mathrm{D}) + \left(y - \frac{z}{2}\right)(\mathrm{C}) + \\ & + \left(x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}\right)(\mathrm{B}) + \left(1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}\right)(\mathrm{A}). \end{aligned} \tag{24}$$

Выражая состав в мольных долях, аналогично соотношениям (8), будем иметь

$$\begin{aligned} [\mathrm{A}] &= 1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}, \\ [\mathrm{B}] &= x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}, \\ [\mathrm{C}] &= y - \frac{z}{2}, \\ [\mathrm{D}] &= z. \end{aligned} \tag{25}$$

Теперь найдем уравнения плоскостей тетраэдра (рис. 1), рассматривая соотношения (25), аналогично тому как это делали для (8).

Если [A] = 0, то и

$$1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4} = 0. \qquad (26)$$

Уравнение (26) описывает плоскость тетраэдра BCD.

Далее,

$$[B] = 0 : x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4} = 0 \quad (\text{для ACD}); \qquad (27)$$

$$[C] = 0 : \quad y - \frac{z}{2} = 0 \quad (\text{для ABD}); \qquad (28)$$

$$[D] = 0 : \quad z = 0 \quad (\text{для ABC}). \qquad (29)$$

Следовательно, уравнения для плоскостей тетраэдра (26)—(29) в общем уравнении (24) имеют значение аннулирующих множителей, соответственно A, B, C, D компонентов.

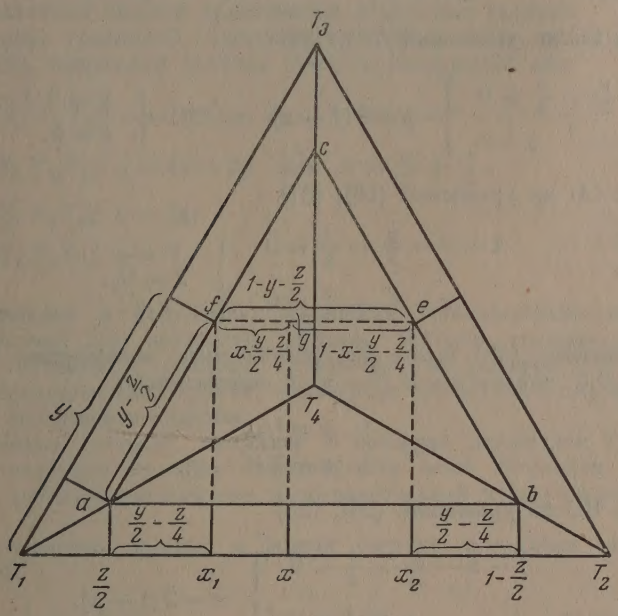


Рис. 2

Так, подставляя в уравнение (24) последовательно значения из (26)—(29), получим уравнения для выражения состава тройных систем BCD, ACD, ABD, ABC, именно:

$$\text{при } x = 1 - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}, \quad g = z\,(\text{D}) + \left(y - \frac{z}{2}\right)(\text{C}) + \left(1 - y - \frac{z}{2}\right)(\text{B}); \qquad (30)$$

$$\text{при } x = \frac{y}{2} + \frac{z}{4}, \quad g = z\,(\text{D}) + \left(y - \frac{z}{2}\right)(\text{C}) + \left(1 - y - \frac{z}{2}\right)(\text{A}); \qquad (31)$$

$$\text{при } y = \frac{z}{2}, \quad g = z\,(\text{D}) + \left(x - \frac{z}{2}\right)(\text{B}) + \left(1 - y - \frac{z}{2}\right)(\text{A}); \qquad (32)$$

$$\text{при } z = 0, \quad g = y\,(\text{C}) + \left(x - \frac{z}{2}\right)(\text{B}) + \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(\text{A}). \qquad (33)$$

Поскольку положение ребер тетраэдра в пространстве задается двумя уравнениями, каждое из которых должно быть зависимым от одной независимой переменной, то соответствующие уравнения получим из совмест-

ного решения уравнений плоскостей (26)—(29). Для ребра AB из ура нений (28), (29) получим

$$\left.\begin{aligned} y-\frac{z}{2}&=0\\ z&=0\end{aligned}\right\}\ y=0. \qquad (3$$

Таким образом ребро AB вполне определяется уравнениями

$$\text{AB}\ \left\{\begin{aligned} y&=0,\\ z&=0.\end{aligned}\right. \qquad (3$$

Для ребра AC из уравнений (27), (29)

$$\left.\begin{aligned} x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}&=0\\ z&=0\end{aligned}\right\}\ y=2x \quad \text{и} \quad \text{AC}\ \left\{\begin{aligned} y&=2x,\\ z&=0.\end{aligned}\right. \qquad (3$$

Для ребра BC из уравнений (26), (29)

$$\left.\begin{aligned} 1-x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}&=0\\ z&=0\end{aligned}\right\}\ y=2(1-x) \quad \text{и} \quad \text{BC}\ \left\{\begin{aligned} y&=2(1-x),\\ z&=0.\end{aligned}\right. \qquad (3$$

Для ребра CD из уравнений (26), (27)

$$\left.\begin{aligned} 1-x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}&=0\\ x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}&=0.\end{aligned}\right\}\ x={}^1/_2. \qquad (3$$

Второе уравнение (38) имеет две независимые переменные, заменяя ж в нем $x=0{,}5$, найдем $z=2\ (1-y)$ и окончательно

$$\text{CD}\ \left\{\begin{aligned} x&={}^1/_2,\\ z&=2(1-y).\end{aligned}\right. \qquad (3$$

Для ребра BD из уравнений (26), (28)

$$\left.\begin{aligned} 1-x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}&=0\\ y-\frac{z}{2}&=0\end{aligned}\right\}\ z=2(1-x). \qquad (40$$

Второе уравнение (40) имеет одну независимую переменную и, таки образом, вполне удовлетворяет вышеуказанным условиям. На основани соотношений (40) получим

$$\text{BD}\ \left\{\begin{aligned} z&=2(1-x),\\ y&=z/2.\end{aligned}\right. \qquad (41$$

Для ребра AD из уравнений (27), (28)

$$\left.\begin{aligned} x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}&=0\\ y-\frac{z}{2}&=0\end{aligned}\right\}\ z=2y \quad \text{и} \quad \text{AD}\ \left\{\begin{aligned} z&=2y,\\ x&=z/2.\end{aligned}\right. \qquad (42$$

Чтобы вполне однозначно определить положение кривых свойства двой ных систем, заданных функциями, приведенными на рис. 1, эти кривы задаются в пространстве тремя уравнениями.

Исходя из уравнений (35), (36), (37), (39), (41), (42) и функций, обозначенных на рис. 1, кривые свойства шести двойных систем представляются в пространстве следующим образом:

$$\left.\begin{array}{lll} T_1T_2\left\{\begin{array}{l} t=\varphi(x)\\ y=0\\ z=0\end{array}\right. ; & T_1T_3\left\{\begin{array}{l} t=\tau(y)\\ y=2x\\ z=0\end{array}\right. ; & T_2T_3\left\{\begin{array}{l} t=\sigma(y)\\ y=2(1-x);\\ z=0\end{array}\right. \\ T_1T_4\left\{\begin{array}{l} t=\alpha(z)\\ z=2y\\ x=z/2\end{array}\right. ; & T_3T_4\left\{\begin{array}{l} t=\gamma(z)\\ x={}^1/_2\\ z=2(1-y)\end{array}\right. ; & T_2T_4\left\{\begin{array}{l} t=\beta(z)\\ z=2(1-x).\\ y=z/2\end{array}\right. \end{array}\right\} \quad (43)$$

Аналогично обозначениям, принятым для соотношений (43), уравнения для плоскостей тетраэдра в дальнейшем будем обозначать через соответствующие значения свойств компонентов в круглых скобках.

При анализе уравнений гиперповерхностей свойства, при помощи сечений (26)—(29), последним удобнее придать следующий вид:

$$(T_2T_3T_4):\ z=-4x-2y+4 \text{ или } x=1-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}; \quad (44)$$

$$(T_1T_3T_4):\ z=4x-2y \quad \text{или} \quad x=\frac{y}{2}+\frac{z}{4}; \quad (45)$$

$$(T_1T_2T_4):\ z=2y; \quad (46)$$

$$(T_1T_2T_3):\ z=0. \quad (47)$$

Теперь перейдем к получению уравнения гиперповерхности свойства (объема свойства) для четверной системы, которое зависимо от свойств в двойных системах и заданных функциями по условию (43). Решение данной интерполяционной задачи, аналогично предыдущим случаям [2—4], производим следующим образом.

Три двойные системы, например с кривыми ликвидуса T_4T_3, T_4T_2 и T_4T_1, располагаем по трем координатным осям тетраэдра. При этом вершину T_4 располагаем в начале пространственной косоугольной системы координат.

Пусть указанные кривые в данной системе координат выражаются уравнениями:

$$T_4T_2\left\{\begin{array}{l} t=\beta(\tilde{x})\\ \tilde{z}=0\\ \tilde{y}=0\end{array}\right. ; \quad T_4T_3\left\{\begin{array}{l} t=\gamma(\tilde{y})\\ \tilde{x}=0\\ \tilde{z}=0\end{array}\right. ; \quad T_4T_1\left\{\begin{array}{l} t=\alpha(\tilde{z})\\ \tilde{x}=0\\ \tilde{y}=0\end{array}\right. . \quad (48)$$

В таком случае уравнение объема свойства, т. е. уравнение гиперповерхности четырехмерного измерения будет

$$t=F(\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z})\equiv\beta(\tilde{x})+\gamma(\tilde{y})+\alpha(\tilde{z})-2T_4. \quad (49)$$

Производя сечение «объема» свойства (49) плоскостью

$$\tilde{z}=-\tilde{x}-\tilde{y}+1, \quad (50)$$

в этой плоскости (T_1, T_2, T_3) получим уравнение поверхности свойства

$$t=G(\tilde{x},\tilde{y})\equiv\beta(\tilde{x})+\gamma(\tilde{y})+\alpha(-\tilde{x}-\tilde{y}+1)-2T_4, \quad (51)$$

а решением последнего при сечениях:

$$\left.\begin{aligned}\tilde{x}&=0,\\ \tilde{y}&=0,\\ \tilde{y}&=1-\tilde{x},\end{aligned}\right\} \tag{52}$$

соответственно получим уравнения кривых свойства (ликвидуса) для двойных систем $\tilde{T}_1\tilde{T}_2$, $\tilde{T}_1\tilde{T}_3$, $\tilde{T}_3\tilde{T}_2$.

Если расчетные [по уравнению (49)—(52)] данные указанных трех двойных систем практически совпадают с экспериментальными значениями для этих же систем, то такое же удовлетворительное совпадение будет иметь место и для всех составов в четверной системе.

Однако в действительности расчетные данные для остальных трех систем отличаются от экспериментальных данных. В связи с этим в правую часть уравнения (49) вводим поправочные члены.

При решении этой интерполяционной задачи мы исходим из следующего положения. Получаем то же самое уравнение объема свойства (49) при участии всех шести двойных систем, т. е. включая и функции, заданные кривыми $\tilde{T}_1\tilde{T}_2$, $\tilde{T}_1\tilde{T}_3$ и $\tilde{T}_3\tilde{T}_2$, а затем, используя «форму» этой зависимости, вместо функций, отвечающих кривым $\tilde{T}_1\tilde{T}_2$, $\tilde{T}_1\tilde{T}_3$ и $\tilde{T}_3\tilde{T}_2$, включаем функции, определяемые условием (43).

Во избежание повторения аналогичных выкладок приводим сразу интерполяционное уравнение, в котором будут фигурировать функции бинарных систем, заданных кривыми T_1T_2, T_1T_3, T_3T_2, вместо $\tilde{T}_1\tilde{T}_2$, $\tilde{T}_1\tilde{T}_3$, $\tilde{T}_3\tilde{T}_2$, и, следовательно, в системе координат, указанной в соотношениях (43)—(47) и рис. 2. На рис. 2 тетраэдр представлен в виде ортогональной проекции на его грань $T_1T_2T_3$.

Уравнения поверхности свойств для тройных систем, представленных на рис. 2, соответственно будут

$$t=f(x,y)\equiv\varphi(x)+\frac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}\left[\tau(y)-\varphi\left(\frac{y}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}\left[\sigma(y)-\varphi\left(1-\frac{y}{2}\right)\right]; \tag{53}$$

$$t=g(y,z)\equiv\tau(y)+\frac{1-y-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\alpha(z)-\tau\left(\frac{z}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{y-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z)-\tau\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]; \tag{54}$$

$$t=h(x,z)\equiv\varphi(x)+\frac{1-x-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\alpha(z)-\varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{x-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z)-\varphi\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]; \tag{55}$$

$$t=l(y,z)\equiv\sigma(y)+\frac{1-y-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z)-\sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{y-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z)-\sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]. \tag{56}$$

Для получения уравнения объема свойства функции (54)—(56) комбиируем аналогично построению функции (53), именно, как это указано рис. 2 для любого сечения, параллельного плоскости $T_1T_2T_3$:

$$t = \Phi(x, y, z) \equiv h(x, z) + \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} \{g(y, z) - h(x_1, z)\} +$$

$$+ \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} \{l(y, z) - h(x_2, z)\}. \qquad (57)$$

ачение x_1 и x_2, как очевидно из построения на рис. 2, а также уравния плоскостей (45) и (44), для точек f и e будут

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{y}{2} + \frac{z}{4}, \\ x_2 &= 1 - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}. \end{aligned}\right\} \qquad (58)$$

шая уравнение (55) относительно двух частных значений (58), получим

$$t = h(x_1, z) \equiv \varphi\left(\frac{y}{2} + \frac{z}{4}\right) + \frac{1 - \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] +$$

$$+ \frac{\frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]; \qquad (59)$$

$$t = h(x_2, z) \equiv \varphi\left(1 - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}\right) + \frac{\frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] +$$

$$+ \frac{1 - \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]. \qquad (60)$$

конец, подставляя в уравнение (57) значения из уравнений (54), (55),), (59), (60), получим уравнение объема свойства, записанное относиьно функций двойных систем

$$t = \Phi(x, y, z) \equiv \left\{\varphi(x) + \frac{1 - x - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] +\right.$$

$$\left. + \frac{x - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\} + \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} \times$$

$$\times \left\{\tau(y) + \frac{1 - y - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{y - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right] -\right.$$

$$- \varphi\left(\frac{y}{2} + \frac{z}{4}\right) - \frac{1 - \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] -$$

$$\left. - \frac{\frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\} + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - y - \frac{z}{2}} \times$$

$$\times \left\{\sigma(y) + \frac{1-y-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{y-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] - \right.$$

$$-\varphi\left(1-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}\right) - \frac{\frac{y}{2}-\frac{z}{4}}{1-z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] -$$

$$\left. - \frac{1-\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}{1-z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]\right\}. \qquad (61)$$

В правильности полученного уравнения (61) можно убедиться, если решить его при сечениях (44)—(47), в результате чего получим уравнения соответственно (53)—(56)*.

Отметим, что выбор кривых (функций), взятых по уравнению (49), не является произвольным. Правильно выбрать основные кривые, т. е. те, функции которых фигурируют в уравнении (49), необходимо проанализировать еще три возможных варианта.

При составлении уравнения (49) первоначально за начало координат была взята вершина тетраэдра T_4 (рис. 1). Далее необходимо путем поворота тетраэдра совместить с началом координат поочередно вершины T_1, T_2, T_3. Таким образом получим еще три уравнения, аналогичные (49), именно:

$$t = G(x, y, z) \equiv \varphi(x) + \tau(y) + \alpha(z) - 2T_1; \qquad (63)$$

$$t = H(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) \equiv \beta(\tilde{x}) - \sigma(\tilde{y}) + \varphi(\tilde{z}) - 2T_2; \qquad (64)$$

$$t = I(\check{x}, \check{y}, \check{z}) \equiv \tau(\check{x}) + \sigma(\check{y}) + \gamma(\check{z}) - 2T_3; \qquad (65)$$

Решая уравнения (63)—(65) поочередно относительно сечения (50), затем для сечений (52), получим расчетные данные для двойных систем, которые мы условно обозначим через соответствующие кривые T_iT_i, а именно:

для уравнения (63) $\overline{T_4T_2}$, $\overline{T_4T_3}$ и $\overline{T_3T_2}$;

для уравнения (64) $\overline{T_1T_4}$, $\overline{T_1T_3}$ и $\overline{T_3T_4}$;

для уравнения (65), $\overline{T_2T_4}$, $\overline{T_1T_2}$ и $\overline{T_1T_4}$.

Из сопоставления расчетных и опытных данных за основные кривые берутся те, которые дают наименьшее расхождение.

При детальном анализе уравнений объема свойства (49), (63)—(65) нами установлено, что такая гиперповерхность четырехмерного измерения в сечении (50) дает уравнение поверхности свойства, отличающееся тем особенностью, что поверхность остается одной и той же, независимо от выбора особой образующей кривой.

В связи с этим, при получении уравнения объема свойства (61) в сечении, указанном на рис. 2, образующая кривая выбрана произвольно и оказалась расположенной со стороны грани тетраэдра $T_1T_2T_4$.

Однако при анализе конкретных систем приходится учитывать и некоторые особенности. Так, например, расхождение между расчетными

* При выводе и проверке как уже полученных, так и последующих уравнений необходимо учитывать, что функции двойных систем, «сходящиеся» в вершине тетраэдра, имеют одинаковое значение, именно:

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= \tau(0) = \alpha(0) = T_1; \\ \varphi(1) &= \sigma(0) = \beta(0) = T_2; \\ \tau(1) &= \sigma(1) = \gamma(0) = T_3; \\ \alpha(1) &= \beta(1) = \gamma(1) = T_4. \end{aligned} \qquad (6$$

тными данными для двойных систем может быть различно по абсо-
пой величине, а в связи с этим возникает необходимость выбора осо-
образующей кривой.

Могут быть и такие случаи, когда в качестве особой образующей кривой
тройной системе, или в четверных разрезах — сечениях) можно брать
кривые, поскольку они равно возможны.

Наиболее сложные варианты возникают в том случае, когда в резуль-
анализа уравнений (49), (63)—(65) оказывается, что предпочтитель-
производить расчет не по одному способу, а по двум, трем, т. е. с уче-
расположения в начале координат поочередно двух, трех вершин
раэдра.

В целом, с учетом всех этих особенностей, теоретически возможен
вариант расчета. Однако следует отметить, что такое большое число
собов расчета можно ограничить небольшим числом наиболее типичных
иантов. В достаточной мере этот вопрос может быть выяснен в резуль-
экспериментальной проверки.

Рассмотрим варианты, которые связаны с особенностями, возникаю-
ми при расчетах одновременно по двум уравнениям из (49), (63) — (65).
Сперва рассмотрим уравнения объема свойства, которые, в отличие от
внения (61), имеют иное расположение особой образующей кривой, а
нно: как указано на рис. 3 и 4. Такие варианты необходимы для комби-
рованных расчетов. На рис. 3 образующая кривая расположена со сто-
ы грани $T_1T_3T_4$, на рис. 4 — со стороны грани $T_2T_3T_4$.

Итак, приступим к выводу уравнения для случая, представленного
рис. 3. Этот рисунок объясняет соотношения старой и новой систем
рдинат.

Уравнения поверхности свойства в трех ограничивающих тетраэдр
йных системах в новой системе координат будут записаны так:
для тройной системы, расположенной в плоскости $T_1T_3T_4$,

$$t = S(y', z) \equiv \tau(y') + \frac{1 - y' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \\ + \frac{y' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]; \qquad (66)$$

для системы, расположенной в плоскости $T_1T_2T_4$,

$$t = q(x', z) \equiv \varphi(x') + \frac{1 - x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \\ + \frac{x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]. \qquad (67)$$

для плоскости $T_2T_3T_4$

$$t = r(y', z) \equiv \sigma(1 - x') + \frac{x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \\ + \frac{1 - x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]. \qquad (68)$$

авнение для тройной системы, расположенной в плоскости $T_1T_2T_3$, мы
час не приводим. Вывод этого уравнения требует более сложных

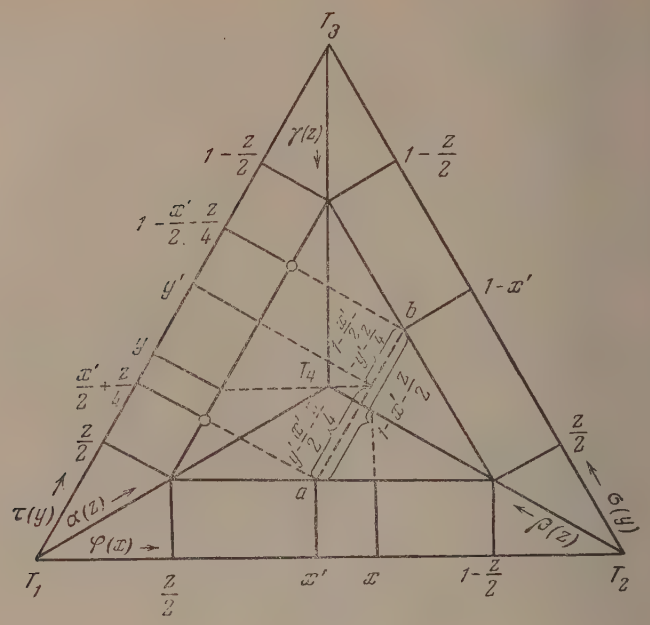

T_3
$\gamma(z)$
$1-\frac{z}{2}$
$1-\frac{z}{2}$
$1-\frac{x'}{2}-\frac{z}{4}$
y'
$1-x'$
b
y'
$\frac{x'}{2}+\frac{z}{4}$
T_4
$\frac{z}{2}$
$\frac{z}{2}$
a
$\tau(y)$
$\alpha(z)$
$\varphi(x)$
$\beta(z)$
$\sigma(y)$
T_1
$\frac{z}{2}$
x'
x
$1-\frac{z}{2}$
T_2

Рис. 3

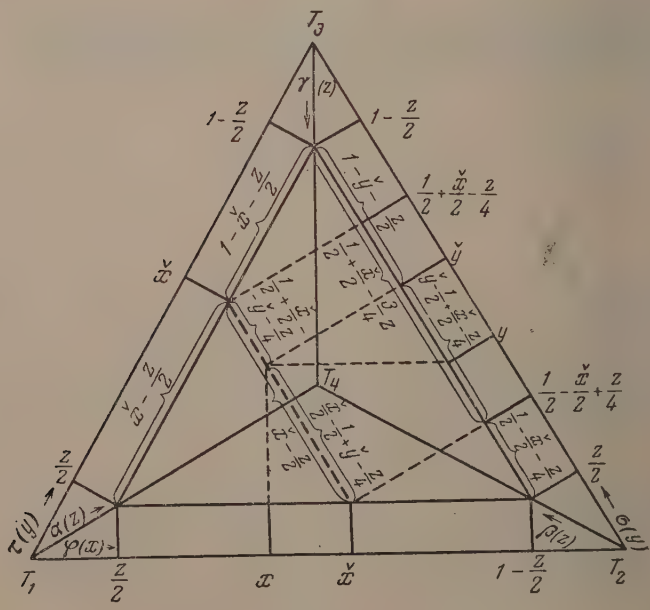

T_3
$\gamma(z)$
$1-\frac{z}{2}$
$1-\frac{z}{2}$
$\frac{1}{2}+\frac{\check{x}}{2}-\frac{z}{4}$
$\check{x}$
$\check{y}$
y
T_4
$\frac{1}{2}-\frac{\check{x}}{2}+\frac{z}{4}$
$\frac{z}{2}$
$\frac{z}{2}$
$\tau(y)$
$\alpha(z)$
$\varphi(x)$
$\beta(z)$
$\sigma(y)$
T_1
$\frac{z}{2}$
x
$\check{x}$
$1-\frac{z}{2}$
T_2

Рис. 4

загромождающих чертеж построений на рис. 3. Это уравнение будет лучено дальше в результате разрешения уравнения объема свойства ри сечении $z = 0$.

Чтобы составить на основании уравнений (66)—(68) уравнение объема ойства, необходимо уравнение (66) разрешить для частных значений, торые в плоскости $T_1T_3T_4$ обозначены кружками (рис. 3). Эти два стных уравнения таковы:

$$t = S\left(\frac{x'}{2} + \frac{z}{4}, z\right) \equiv \tau\left(\frac{x'}{2} + \frac{z}{4}\right) + \frac{1 - \frac{x'}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{\frac{x'}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]; \tag{69}$$

$$t = S\left(1 - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}, z\right) \equiv \tau\left(1 - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}\right) + \frac{\frac{x'}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{1 - \frac{x'}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]. \tag{70}$$

ля получения уравнения объема свойства от функций (66)—(70), последле комбинируем линейно в барицентрических координатах относительно юбого сечения ab (рис. 3). Тогда получим

$$t = Ж(x', y', z) \equiv S(y', z) + \frac{1 - \frac{x'}{2} - y' - \frac{z}{4}}{1 - x' - \frac{z}{2}}\left[q(x', z) - S\left(\frac{x'}{2} + \frac{z}{4}, z\right)\right] + \frac{y' - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}}{1 - x' - \frac{z}{2}}\left[r(y', z) - S\left(1 - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}, z\right)\right] =$$

$$= \left\{\tau(y') + \frac{1 - y' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{y' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\} + \frac{1 - \frac{x'}{2} - y' - \frac{z}{4}}{1 - x' - \frac{z}{2}}\left\{\varphi(x') + \frac{1 - x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right] - \tau\left(\frac{x'}{2} + \frac{z}{4}\right) - \frac{1 - \frac{x'}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z} \times \left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] - \frac{\frac{x'}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\} + \frac{y' - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}}{1 - x' - \frac{z}{2}} \times \left\{\sigma(1 - x') + \frac{1 - x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right] + \frac{x' - \frac{z}{2}}{1 - z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right] - \tau\left(1 - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}\right) - \frac{\frac{x'}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] - \frac{1 - \frac{x'}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\}. \tag{71}$$

Уравнение (71) запишем в старой системе координат, т. е. той, котор принята при построении на рис. 2. Как видно из построения на рис. соотношение между старыми и новыми координатами таково*

$$x' = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{4},$$
$$y' = \frac{x}{2} + \frac{3}{4}y - \frac{z}{8}. \qquad (7$$

Переписывая уравнение (71) с учетом (72), получим

$$t = Ж(x, y, z) \equiv \left\{\tau\left(\frac{x}{2} + \frac{3}{4}y - \frac{z}{8}\right) + \frac{1 - \frac{x}{2} - \frac{3}{4}y - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right]\right.$$
$$\left. + \frac{\frac{x}{2} - \frac{3}{4}y - \frac{5}{8}z}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\} + \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - x + \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z} \times$$
$$\times \left\{\varphi\left(x - \frac{y}{2} + \frac{z}{4} + \frac{1 - x + \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z}\right.\right.$$
$$\times \left[\beta(z) - \varphi\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right] - \tau\left(\frac{x}{2} - \frac{y}{4} + \frac{3}{8}z\right) - \frac{1 - \frac{x}{2} + \frac{y}{4} - \frac{7}{8}z}{1 - z} \times$$
$$\times \left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] - \frac{\frac{x}{2} - \frac{y}{4} - \frac{z}{8}}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\Bigg\} +$$
$$+ \frac{y - \frac{z}{2}}{1 - x + \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}\left\{\sigma\left(1 - x + \frac{y}{2} - \frac{z}{4}\right) + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1 - z} \times\right.$$
$$\times \left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{1 - x + \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}{1 - z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right] -$$
$$- \tau\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{y}{4} - \frac{3}{8}z\right) - \frac{\frac{x}{2} - \frac{y}{4} - \frac{z}{8}}{1 - z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] -$$
$$\left.\left. - \frac{1 - \frac{x}{2} + \frac{y}{4} - \frac{7}{8}z}{1 - z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1 - \frac{z}{2}\right)\right]\right\}. \qquad (7$$

В правильности выведенного уравнения (73) можно убедиться, разреш его относительно сечений (44)—(47), в результате чего получим уравнен поверхностей свойства, соответственно (74), (54), (55), (56). Уравнение (7 получается из (73) $z = 0$, именно:

$$t = p(x, y) \equiv \tau\left(\frac{x}{2} + \frac{3}{4}y\right) + \frac{1 - x - \frac{y}{2}}{1 - x + \frac{y}{2}}\left[\varphi\left(x - \frac{y}{2}\right) - \tau\left(\frac{x}{2} - \frac{y}{4}\right)\right] +$$
$$+ \frac{y}{1 - x + \frac{y}{2}}\left[\sigma\left(1 - x + \frac{y}{2}\right) - \tau\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right)\right]. \qquad (7$$

---

* Из построения на рис. 3 очевидно равенство следующих отрезков $x - x' = {}^1/_2\left[y' - \frac{x'}{2} - \frac{z}{4}\right]$ и $y' - y = \frac{1}{2}\left[x' - \frac{z}{2}\right]$; разрешая их совместно, найдем уравнение (72).

свою очередь, в правильности уравнения (74) можно убедиться, решив) при сечениях $y=0$, $x=y/2$, $x=1-\frac{y}{2}$, соответственно получим нкции бинарных систем $\varphi(x)$, $\tau(y)$, $\sigma(y)$. Перейдем к выводу уравне-я объема свойства, отвечающему расположению образующей, представ-нной на рис. 4.

Уравнения поверхностей свойства соответственно граням тетраэдра T_3T_4, $T_1T_2T_4$ и $T_1T_3T_4$ в новой системе координат будут записаны так:

$$t=u(\check{y},z)\equiv\sigma(\check{y})+\frac{1-\check{y}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z)-\sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{\check{y}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z)-\sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]; \tag{75}$$

$$t=v(\check{x},z)\equiv\varphi(\check{x})+\frac{1-\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\alpha(z)-\varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z)-\varphi\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]; \tag{76}$$

$$t=w(\check{y},z)\equiv\tau(\check{x})+\frac{1-\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\alpha(z)-\tau\left(\frac{z}{2}\right)\right]+$$
$$+\frac{\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z)-\tau\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]. \tag{77}$$

Уравнение объема свойства с участием функций (75)—(77) будет

$$t=M(\check{x},\check{y},z)\equiv u(\check{y},z)+\frac{1/2+\frac{\check{x}}{2}-\check{y}-\frac{z}{4}}{\check{x}-\frac{z}{2}}\left\{v(\check{x},z)-\right.$$
$$\left.-u\left(1/2-\frac{\check{x}}{2}+\frac{z}{4},z\right)\right\}+\frac{\frac{\check{x}}{2}-\frac{1}{2}-\check{y}-\frac{z}{4}}{\check{x}-\frac{z}{2}}\times$$
$$\times\left\{w(\check{y},z)-u\left(\frac{1}{2}+\frac{\check{x}}{2}-\frac{z}{4},z\right)\right\}. \tag{78}$$

стные значения функции (75), входящие в уравнение (78), будут

$$t=u\left(1/2-\frac{\check{x}}{2}+\frac{z}{4},z\right)\equiv\sigma\left(1/2-\frac{\check{x}}{2}+\frac{z}{4}\right)+\frac{1/2-\frac{\check{x}}{2}-\frac{z}{4}}{1-z}\times$$
$$\times\left[\gamma(z)-\sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]+\frac{1/2-\frac{\check{x}}{2}-\frac{3}{4}z}{1-z}\left[\beta(z)-\sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]. \tag{79}$$

$$t=u\left(1/2+\frac{\check{x}}{2}-\frac{z}{4},z\right)\equiv\sigma\left(1/2+\frac{\check{x}}{2}-\frac{z}{4}\right)+\frac{\frac{1}{2}+\frac{\check{x}}{2}-\frac{3}{4}z}{1-z}\times$$
$$\times\left[\gamma(z)-\sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]+\frac{1/2-\frac{\check{x}}{2}-\frac{z}{4}}{1-z}\left[\beta(z)-\sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]. \tag{80}$$

Уравнение объема свойства (78) с учетом уравнений (75—(77) и (79), (80) запишется так:

$$t = M(\check{x}, \check{y}, z) \equiv \left\{\sigma(\check{y}) + \frac{1-\check{y}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \right.$$

$$+ \frac{\check{y}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{{}^1/_2 - \frac{\check{x}}{2} - \check{y} - \frac{z}{4}}{\check{x}-\frac{z}{2}} \times$$

$$\times \left\{\varphi(\check{x}) + \frac{1-\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] - \right.$$

$$- \sigma\left({}^1/_2 - \frac{\check{x}}{2} + \frac{z}{4}\right) - \frac{\frac{1}{2} - \frac{\check{x}}{2} - \frac{z}{4}}{1-z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] -$$

$$\left. - \frac{\frac{1}{2} + \frac{\check{x}}{2} - \frac{3}{4}z}{1-z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]\right\} + \frac{\frac{\check{x}}{2} - \frac{1}{2} + \check{y} - \frac{z}{4}}{\check{x}-\frac{z}{2}} \times$$

$$\times \left\{\tau(\check{x}) + \frac{1-\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\alpha(z) - \tau\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \frac{\check{x}-\frac{z}{2}}{1-z}\left[\gamma(z) - \tau\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] - \right.$$

$$- \sigma\left({}^1/_2 + \frac{\check{x}}{2} - \frac{z}{4}\right) - \frac{\frac{1}{2} + \frac{\check{x}}{2} - \frac{3}{4}z}{1-z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] -$$

$$\left. - \frac{\frac{1}{2} - \frac{\check{x}}{2} - \frac{z}{4}}{1-z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]\right\}. \qquad (81)$$

Уравнение (81) запишем в старой системе координат, т. е. соответственно построению на рис. 2. Как явствует из построения на рис. 4, соотношение между старыми и новыми координатами определяется следующими уравнениями:

$$\check{x} = x + \frac{y}{2} - \frac{z}{4},$$

$$\check{y} = {}^1/_2 - \frac{x}{2} + \frac{3}{4}y - \frac{z}{8}. \qquad (82)$$

Заменяя в уравнении (81) на значения из уравнений (82), получим уравнение объема свойства относительно старой системы координат

$$t = M(x, y, z) \equiv$$

$$\equiv \left\{\sigma\left({}^1/_2 - \frac{x}{2} + \frac{3}{4}y - \frac{z}{8}\right) + \frac{\frac{1}{2} + \frac{x}{2} - \frac{3}{4}y - \frac{3}{8}z}{1-z}\left[\beta(z) - \sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\frac{1}{2} - \frac{x}{2} + \frac{3}{4}y - \frac{5}{8}z}{1-z}\left[\gamma(z) - \sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]\right\} +$$

$$+ \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{x + \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}\left\{\varphi\left(x + \frac{y}{2} - \frac{z}{4}\right) + \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{4}}{1-z}\left[\alpha(z) - \varphi\left(\frac{z}{2}\right)\right] + \right.$$

$$+ \frac{x + \frac{y}{2} - \frac{3}{4}z}{1-z}\left[\beta(z) - \varphi\left(1-\frac{z}{2}\right)\right] - \sigma\left({}^1/_2 - \frac{x}{2} + \frac{3}{8}z\right) -$$

$$-\frac{\frac{1}{2}-\frac{x}{2}-\frac{y}{4}-\frac{z}{8}}{1-z}[\gamma(z)-\sigma(1-z/2)]-\frac{\frac{1}{2}+\frac{x}{2}+\frac{y}{4}-\frac{7}{8}z}{1-z}\times$$

$$\times[\beta(z)-\sigma(z/2)]\Big\}+\frac{y-\frac{z}{2}}{x+\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}\Big\{\tau\left(x+\frac{y}{2}-\frac{z}{4}\right)+$$

$$+\frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}}{1-z}\left[\alpha(z)-\tau\left(\frac{z}{2}\right)\right]+\frac{x+\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}{1-z}\left[\gamma(z)-\tau\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]-$$

$$-\sigma\left(1/2+\frac{x}{2}+\frac{y}{4}-\frac{3}{8}z\right)-\frac{\frac{1}{2}+\frac{x}{2}+\frac{y}{4}-\frac{7}{8}z}{1-z}\times$$

$$\times\left[\gamma(z)-\sigma\left(1-\frac{z}{2}\right)\right]-\frac{\frac{1}{2}-\frac{x}{2}-\frac{y}{4}-\frac{z}{8}}{1-z}\left[\beta(z)-\sigma\left(\frac{z}{2}\right)\right]\Big\}. \qquad (83)$$

правильности полученного уравнения (83) можно убедиться, разрешив относительно сечений (44)—(47). В результате этого получим урав-

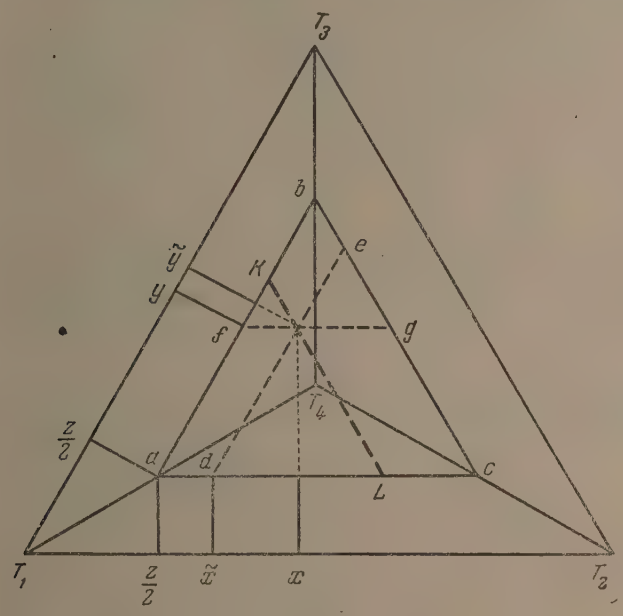


Рис. 5

ия соответственно (84), (54), (55), (56)

$$=n(x,\ y)\equiv\sigma\left(1/2-\frac{x}{2}+\frac{3}{4}y\right)+\frac{x-\frac{y}{2}}{x+\frac{y}{2}}\left[\tau\left(x+\frac{y}{2}\right)-\sigma\left(1/2-\frac{x}{2}-\frac{y}{4}\right)\right]+$$

$$+\frac{y}{x+\frac{y}{2}}\left[\tau\left(x+\frac{y}{2}\right)-\sigma\left(1/2+\frac{x}{2}+\frac{y}{4}\right)\right]. \qquad (84)$$

Уравнение (84) проверяется аналогично уравнению (74) только при сечениях $y=0$, $x=y/2$, $x=1-\frac{y}{2}$ и соответственно получим функции бинарных систем $\varphi(x)$, $\tau(y)$, $\sigma(y)$.

Исходя из уравнений объема свойства (61), (73), (83), можно получить уравнение объема свойства, линейно зависимое одновременно от двух функций. При этом линейная зависимость берется в барицентрических координатах, как это в качестве примера приведено на рис. 5 для сочетания функций (61) и (73), т. е. по такому же принципу, который нами принят для тройных систем, изображаемых в равностороннем треугольнике.

На рис. 5 в сечении тетраэдра abc прямая de соответствует расположению образующей кривой на рис. 3, а прямая fg — на рис. 2. Отношения отрезков на прямой KL указывает на долю участия функций (61) и (73) в образовании новой функции, именно:

$$t=\Phi Ж(\tilde{x},\ y,\ z)\equiv\frac{y-\frac{z}{2}}{\tilde{x}+y-z}[Ж(\tilde{x},\ y,\ z)]+\frac{\tilde{x}-\frac{z}{2}}{\tilde{x}+y-z}[\Phi(\tilde{x},\ y,\ z)]. \quad (85)$$

Представляя функцию (85) в системе координат, принятой на рис. 2, т. е. заменяя x на $\tilde{x}$, на основании соотношения

$$\tilde{x}=x-\frac{y}{2}+\frac{z}{4}, \quad (86)$$

получим

$$t=\Phi Ж(x,\ y,\ z)\equiv\frac{y+\frac{z}{2}}{x+\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}[Ж(x,\ y,\ z)]+$$

$$+\frac{x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}}{x+\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}[\Phi(x,\ y,\ z)]. \quad (87)$$

Аналогично комбинируя функции (73) и (83), а также (61) и (83), получим два других варианта:

$$t=ЖM(x,\ y,\ z)\equiv\frac{x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}}{1-y-\frac{z}{2}}[M(x,\ y,\ z)]+$$

$$+\frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}}{1-y-\frac{z}{2}}[Ж(x,\ y,\ z)]; \quad (88)$$

$$t=\Phi M(x,\ y,\ z)\equiv\frac{y-\frac{z}{2}}{1-x+\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}[M(x,\ y,\ z)]+$$

$$+\frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{z}{4}}{1-x+\frac{y}{2}-\frac{3}{4}z}[\Phi(x,\ y,\ z)]. \quad (89)$$

аналогии с тройными системами к числу важных функций можно отти и такие, которые составлены при участии трех уравнений (61),), (83). Например:

а) Линейно зависимую от уравнений (61), (73), (83)

$$t = \Phi M Ж(x, y, z) \equiv \frac{1-y}{2}[\Phi(x, y, z)] + \frac{1-x+\frac{y}{2}}{2}[Ж(x, y, z)] + \frac{x+\frac{y}{2}}{2}[M(x, y, z)]. \quad (90)$$

б) Представляющую среднее арифметическое значение от (61), (73), (83)

$$t = \overline{\Phi M Ж}(x, y, z) \equiv \frac{1}{3}[\Phi(x, y, z) + M(x, y, z) + Ж(x, y, z)]. \quad (91)$$

В заключение отметим, что в данной работе рассмотрены наиболее ные теоретически предвидимые варианты, которые связаны с распокением особой образующей кривой только в одной плоскости сечения раэдра. Однако теоретически возможны и такие важные случаи, когда бые образующие кривые расположены в разных плоскостях сечений раэдра. Этих вариантов мы не затрагиваем в данной работе.

Отметим, что предлагаемые методы расчета свойств четверных систем опытным данным для двойных систем проверены экспериментально. показала экспериментальная проверка, предлагаемые методы расчета лне оправдывают себя как приближенные расчеты. И, более того, из оставления опытных и расчетных значений свойства удается сделать лне определенные заключения о химическом взаимодействии между понентами в тройной и четверной системах.

ВЫВОДЫ

Предложены некоторые уравнения гиперповерхностей четырехмерного ерения (уравнения объема свойства), на основе которых можно рассчи- свойства четверных систем по опытным данным для двойных систем.

Казанский государственный университет

Поступила 27.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 719.
. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 28, 1957, 1954.
. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 30, 2373, 1956.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ АТОМОВ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ХАРАКТЕРОМ СВЯЗЕЙ

С. С. Бацанов

Поляризуемость является одним из фундаментальных свойств атомов, определяющих их физическое и химическое поведение. Для химических проблем наибольший интерес представляет электронная составляющая общей поляризации, так как за химическое поведение атомов ответственны их внешние электроны, которые главным образом и деформируются под действием соседних атомов.

Наиболее простым и распространенным способом определения электронных поляризуемостей соединений (α) является измерение молекулярных рефракций (R), так как по теории Лорентца — Лоренца между ними существует прямая пропорциональная зависимость:

$$R = \frac{4}{3}\pi N\alpha.$$

Теоретическое вычисление молекулярных рефракций производится по аддитивной схеме, причем для неорганических веществ расчет ведется, как правило, по ионным рефракциям, для органических — по атомным. В последних случаях часто пользуются в расчетах также рефракциями связей. Деление (и вычисление) молекулярных рефракций по связям атомов физически более обосновано, но практически система рефракций связей не имеет преимуществ перед атомной системой [1]. Поскольку между атомными инкрементами и инкрементами связей существуют простые алгебраические соотношения [2], в дальнейшем мы будем пользоваться только атомными (и ионными) рефракциями.

При точных вычислениях молекулярных рефракций учет взаимного влияния атомов производится путем использования инкрементов атомных и ионных рефракций, полученных из экспериментальных данных для соединений того же или близкого химического строения [3, 4]. Однако при расчетах рефракций органических и минеральных веществ до последнего времени совершенно не принималось во внимание отклонение реальной химической связи от двух крайних типов — ионной и ковалентной, хотя имеется много фактов, которые указывают на необходимость учета этого обстоятельства.

Качественный характер изменений электронных поляризуемостей атомов при изменении типа их связей виден из табл. 1, где сопоставлены атомные и ионные (для экстремальных валентностей) рефракции. Величины рефракций катионов взяты из работы Кордеса [5], анионов — из статьи Бауэра и Фаянса [6], атомные рефракции вычислены по данным (указанным в ссылках) измерений соответствующих элементов. Инкременты рефракций экстраполированы на $\lambda = \infty$.

Таким образом, удаление или присоединение внешних, валентных электронов определяет главную часть рефракции атома. Поэтому учет степени полярности связи необходим для точных расчетов.

В неявной форме влияние этого фактора сказывается и на величинах самих ионных и атомных рефракций.

Давно известен факт увеличения рефракции иона железа в растворе при повышении его валентности [14]: $R_{Fe^{2+}} = 1{,}2$ и $R_{Fe^{3+}} = 2{,}9$ *см*^{3}. Ан

Таблица 1

Атомные и ионные рефракции

Элемент	Ионная ($-n$)	Атомная	Элемент	Ионная ($+n$)	Атомная
H	7,0	1,03 [7]	H	0	1,03 [7]
F	2,40	1,60 [7]	Hg	3,48	13,7 [11]
Cl	8,76	5,80 [7]	B	0,006	3,35 [12]
Br	12,16	8,17 [8]	C	0,002	2,08 [13]
J	18,20	13,9 [8]	Si	0,08	9,15 [13]
O	6,63	2,01 [8]	Sn	1,20	16,2 [11]
S	20,8	7,8 [9]	P	0,05	8,7 [9]
Se	26,2	11,0 [10]	S	0,04	7,8 [9]
Te	36,3	15,0 [10]	Se	0,19	11,0]10]
			Te	0,61	15,0 [10]

ично обстоит дело и в кристаллическом состоянии [15]: $R_{Cu^+} = 1{,}08$ $R_{Cu^{2+}} = 1{,}2\ см^3$; $R_{Fe^{2+}} = 1{,}15$ и $R_{Fe^{3+}} = 3{,}45\ см^3$. Хотя увеличение поло-тельной валентности сопровождается уменьшением подвижности ктронов, и рефракция должна бы при этом уменьшиться, сдвиг формы ической связи в сторону ковалентной связи, сопровождающийся пере-иванием электронного облака к катиону, приводит к резкому увели-ию рефракции. Характерно, что этот эффект имеет место у катионов, имеющих строения типа благородного газа и потому обладающих наи-льшим поляризующим действием.

На величинах атомных рефракций влияние изменения ионности связи зывается также закономерно. Так, атомные рефракции мышьяка и фора резко уменьшаются при еходе от соединения типа Э(Alk)$_3$ (OAlk)$_3$, т. е. при увеличении по-ности связи: рефракция мышьяка As(Alk)$_3$ равна 11,51 $см^3$, в OAlk)$_3$—9,52 $см^3$ [16], рефракция фора в P(Alk)$_3$ равняется 9,14 $см^3$, (OAlk)$_3$ — 7,09 $см^3$ [17]. Атомные рракции фтора и кислорода, исполь-мые в органической химии [3], етно отличаются от рефракций х же атомов в элементарном, моле-лярном состоянии (см. табл. 2). Причина и здесь заключается в большой лярности связей C—F и C—O, благодаря чему вычитание атомной валентной) рефракции углерода приводит к занижению рефракции ора и кислорода, по сравнению с величинами рефракций газообразных валентно-связанных атомов. В случае же водорода и хлора, связи ко-ых с углеродом близки к ковалентному типу, атомные и «газообразные» рракции совпадают.

Таблица 2

Элемент	Атомные рефракции	Рефракция газов
H	1,07	1,03
F	0,95	1,60
Cl	5,81	5,80
O (эфирный)	1,62	2,01

Первая попытка количественной интерпретации влияния изменения полярности зи на рефракцию была сделана Самешима [18]. Он вычислял рефракцию кислорода кислах различных металлов как функцию степени полярности связи в этих соедине-х, использовав в качестве исходных величин ионную и атомную рефракции кислоро-и считая, что изменение рефракции при изменении характера связи происходит по лейному закону. Рефракции катионов находились по разности из молярных рефрак-окислов. Последнее обстоятельство не позволяет проверить правильность этого ода и поэтому прямолинейность изменения рефракции атома по мере его ионизации алась не обоснованной.

Характер изменения рефракций атомов при изменении полярности связей можно ановить путем изучения изменений размеров атомов по мере их ионизации и (поль-сь пропорциональностью рефракции объему атомов) отыскания соответствующей кции.

Сандерсен [19] показал, что средняя электронная плотность атомов, вычислен по формуле ЭП $= Z:4/3\pi r^3$, где Z — число электронов и r — коваленти радиус, растет вместе с увеличением их электроотрицательности. Посколь присоединение или отдача электронов атомами связана, как известно, с их стрем нием к достижению электронной структуры атома инертного газа, естественно поэто электронную плотность атомов относить в целях сравнения к электронной плотно инертных газов. Сандерсен называет такую дробь «отношением стабильности»: ОС $=$ЭП/ЭП$_{ин}$, где ЭП$_{ин}$ — электронная плотность изоэлектронного атома типа инертн газа (действительного или линейно интерполированного между реальными значения электронных плотностей атомов соседних инертных газов). Отношения стабильнос вычисленные Сандерсеном, оказались соизмеримыми с электроотрицательностя Паулинга [20]. Отсюда ясно, как связан радиус атома с его электроотрицательность

$$r = \sqrt[3]{Z/4{,}19 \cdot \text{ЭП}_{\text{ин}} \cdot \text{ОС}}$$

В основу этой формулы положены ковалентные радиусы; следовательно, правильно ее применения для вычисления размеров атомов различной степени ионности мож проверить, вычислив по ней ионные радиусы.

Однако целесообразно предварительно уточнить значения отношений стабильно некоторых атомов, так как Сандерсен вычислял их [21—23] по несколько устарев ковалентным радиусам, опубликованным в 1933 г. в книге Сиджвика «Элементы и их единения» [24] и в работах Паулинга [25], Шомакера и Стевенсона [26]. Сиджвик в лее позднем издании своей книги [27] изменил значения некоторых ковалентных рад сов, а совсем недавно Хаггинс [28] уточнил ковалентные радиусы Паулинга и Ш макера.

Таблица

Атомные электроотрицательности

Элемент	r	Электронная плотность	Электронная плотность инертн. газа	Электроотрицательность	Элемент	r	Электронная плотность	Электронная плотность инертн. газа	Электроотрица-
H	0,38	—	—	3,55 (0,73)	As	1,24	4,13	1,19	3,4
Li	1,33	$0{,}30_5$	0,65	0,47	Se	1,17	5,07	1,22	4,1
Be	0,90	1,31	0,70	1,87	Br	1,14	5,65	1,24	4.5 (0,5
B	0,88	1,75	0,76	2,30	Rb	2,16	$0{,}87_5$	1,28	0,6
C	0,77	3,11	0,82	3,79	Sr	1,92	1,28	1,28	1,0
N	0,75	3,95	0,88	4,49	Y	1,62	2,26	1,29	1,7
O	0,74	$4{,}71_5$	0,94	5,02	Zr	1,48	2,94	1,30	2,2
F	0,72	5,75	1,00	5,75	Nb	1,34	4,07	1,31	3,1
Na	1,57	0,68	1,03	0,66	Mo	1,36	3,98	1,32	3,0
Mg	1,36	1,14	1,00	1,14	Ag	1,53	3,13	1,36	2,3
Al	1,26	1,55	0,97	1,60	Cd	1,48	3,54	1,36	2,5
Si	1,15	2,20	0,94	2,34	In	1,44	3,92	1,37	2,8
P	1,11	2,62	0,91	2,88	Sn	1,42	4,17	1,38	3,0
S	1,04	3,39	0,88	3,85	Sb	1,45	3,99	1,39	2,8
Cl	1,00	4,06	0,85	4,78	Te	1,41	4,43	1,39	3,1
K	2,03	0,54	0,84	(0,59) 0,64	J	1,35	5,14	1,40	3,6 (0,5
Ca	1,74	0,91	0,87	1,05	Cs	2,35	1,01	1,42	0,7 (0,9
Sc	1,44	1,68	0,89	1,88	Ba	1,98	1,72	1,43	1,2
Ti	1,36	2,09	0,92	2,27	La	1,69	2,82	1,44	1,9
V	1,23	2,95	0,94	3,12	Hf	1,48	5,30	1,59	3,3
Cr	1,25	2,93	0,97	3,02	Ta	1,34	7,24	1,60	4,5
Mn	1,25	3,05	0,99	3,08	W	1,37	6,87	1,61	4,2
Fe	1,23	3,34	1,02	3,27	Re	1,37	6,96	1,62	4,3
Co	1,22	3,54	1,04	3,38	Au	1,50	5,59	1,65	3,3
Cu	1,35	2,81	1,09	2,58	Hg	1,48	5,89	1,66	3,5
Zn	1,31	3,18	1,12	2,84	Tl	1,47	6,09	1,67	3,6
Ga	1,26	3,70	1,14	3,23	Pb	1,46	6,29	1,68	3,74
Ge	1,21	4,31	1,17	3,68	Bi	1,46	6,38	1,69	3,78

В табл. 3 приведены радиусы, электронные плотности и отношения стабильности, рассчитанные с учетом указанных улучшений. Эти отношения стабильности в дальнейшем мы будем называть атомными электроотрицательностями (ОС—ЭО).

Из всей системы ковалентных радиусов наименее надежно определены радиусы щелочных и затем щелочно-земельных металлов. Целесообразно поэтому уточнить значения атомных электроотрицательностей этих элементов. Сандерсен вносил поправки на основании связи электроотрицательностей с потенциалами ионизации [21], можно сделать это и путем сопоставления с величинами электроотрицательностей Паулинга. Положив в основу значение электроотрицательности натрия по Сандерсену, можно найти переходный коэффициент к значениям Паулинга и вычислить значения атомных электроотрицательностей других щелочных металлов. Сопоставление атомных электроотрицательностей щелочно-земельных металлов системы Сандерсена и Паулинга показывает, что исправить надо лишь значение электроотрицательности одного бария. Уточненные значения атомных электроотрицательностей взяты в табл. 3 в скобки.

По величинам, приведенным в табл. 3, пользуясь приемом, описанным Сандерсеном [23], были рассчитаны ионные электроотрицательности для максимальных положительных валентностей (табл. 4).

Таблица 4

Ионные электроотрицательности

Ионы	Электроотрицательности	Ионы	Электроотрицательности	Ионы	Электроотрицательности
Li^{+1}	2,51	V^{+5}	21,48	Cd^{+2}	9,28
Be^{+2}	7,76	Cr^{+6}	24,71	In^{+3}	13,41
B^{+3}	11,77	Mn^{+7}	28,63	Sn^{+4}	17,48
C^{+4}	20,00	Cu^{+1}	5,92	Sb^{+5}	20,48
N^{+5}	26,53	Zn^{+2}	9,90	Te^{+6}	25,48
Na^{+1}	2,35	Ga^{+3}	14,55	Cs^{+1}	2,00
Mg^{+2}	5,58	Ge^{+4}	19,64	Ba^{+2}	4,85
Al^{+3}	9,49	As^{+5}	22,83	La^{+3}	10,70
Si^{+4}	15,07	Se^{+6}	29,57	Hf^{+4}	18,51
P^{+5}	20,53	Rb^{+1}	2,19	Ta^{+5}	26,62
S^{+6}	28,35	Sr^{+2}	5,16	W^{+6}	30,05
Cl^{+7}	36,31	Y^{+3}	10,0	Au^{+1}	7,22
K^{+1}	2,19	Zr^{+4}	14,76	Hg^{+2}	11,39
Ca^{+2}	5,31	Nb^{+5}	21,45	Tl^{+3}	15,57
Sc^{+3}	10,44	Mo^{+6}	24,66	Pb^{+4}	23,43
Ti^{+4}	14,80	Ag^{+1}	5,45	Bi^{+5}	24,00

Эти данные могут быть использованы для вычисления радиусов ионов.

В табл. 5 сопоставлены радиусы катионов, рассчитанные из ионных электроотрицательностей по формуле Сандерсена $r = \sqrt[3]{Z/4{,}19 \cdot ЭП_{ин} \cdot ЭО}$ (первая строчка) с новейшими значениями эмпирических [29] (вторая строчка) и теоретических [30] (третья строчка) ионных радиусов.

Из таблицы видно, что эмпирические радиусы одно- и двувалентных ионов совпадают с вычисленными в пределах точности экспериментального определения. При повышении валентности и при переходе к ионам элементов *b*-подгрупп расхождение результатов увеличивается. Если учесть, что в природе многовалентных ионов в чистом виде не существует и ионы элементов *b*-подгрупп обладают большим поляризующим действием, чем их аналоги из *a*-подгрупп, можно заключить, что расхождение теоретических и опытных ионных радиусов увеличивается по мере уменьшения на-

Таблица 5

Ионные радиусы

Группы / Периоды	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b*
	Li	Be								B	C	N		
II	0,68 0,68 0,50	0,47 0,34 0,32								0,41 (0,20) 0,21	0,34 0,20 0,15	0,31 0,15 0,11	— — —	— — —
	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl
III	0,98 0,98 0,86	0,74 0,74 0,65								0,62 0,57 0,51	0,53 0,39 0,41	0,48 0,35 0,34	0,43 0,29 0,29	0,39 0,26 0,26
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
IV	1,34 1,33 1,22	1,00 1,04 0,99	0,79 0,83 0,81	0,71 0,64 0,68	0,62 0,40 0,59	0,59 0,35 0,52	0,56 0,46 0,46	1,03 0,98 0,90	0,86 0,83 0,74	0,75 0,62 0,62	0,68 0,44 0,54	0,65 0,47 0,48	0,60 0,35 0,43	— — —
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
V	1,46 1,49 1,40	1,09 1,20 1,15	0,88 0,97 0,95	0,77 0,82 0,80	0,68 0,66 0,70	0,65 0,65 0,61	— — —	1,14 1,13 1,18	0,96 0,99 0,97	0,85 0,92 0,81	0,77 0,67 0,70	0,73 0,62 0,62	0,68 0,56 0,55	— — —
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
VI	1,66 1,65 1,61	1,23 1,38 1,37	0,95 1,04 1,16	0,82 0,82 0,91	0,73 0,66 0,80	0,70 0,65 0,72	— — —	1,16 (1,37) 1,29	1,00 1,12 1,10	0,90 1,05 0,95	0,78 0,76 0,84	0,78 0,74 0,74	— — —	— — —

* 1a—7b группы.

ности экспериментального определения ионных радиусов. Поскольку ирические радиусы катионов получают из межатомных расстояний итанием радиусов анионов, и при этом совершенно не учитывается от-нение реальной связи от идеально ионной, то результаты неизбежно учаются заниженными и тем более, чем более ковалентной является зь. Следовательно, отклонение наших результатов в большую сторону сравнению с эмпирическими радиусами катионов не противоречит по-кению вещей. Вообще, отличие ионных радиусов, вычисленных нами электроотрицательностей, от эмпирических значений, как правило, не вышает (по абсолютной величине) расхождений эмпирических и об-принятых теоретических ионных радиусов, рассчитанных Стоккаром] независимым образом. Следовательно, теория Сандерсена позволяет влетворительно вычислять радиусы полностью ионизированных ато-. Это обстоятельство позволяет надеяться, что размеры атомов проме-точной степени ионности, вычисленные по формуле Сандерсена, также ут соответствовать действительности.

Мы произвели вычисление радиусов атомов I—VII групп периодиче-й таблицы по мере их ионизации от электронейтрального атома до а с максимальной групповой валентностью. Расчет производился по муле

$$r=\sqrt[3]{Z/4{,}19\cdot ЭП_{ин}ЭО}$$

рез $^1/_{10}$) от значений, соответствующих атомам (табл. 3), до значений, тветствующих ионам (табл. 4).

Например, для атома Na $Z = 11$, электронная плотность изоэлект-нного атома типа инертного газа равна 1,03 и электроотрицательность на 0,66, отсюда ковалентный радиус 1,57. Для иона Na^+ имеем соот-ственно 10; 1,06 (электронная плотность Ne); 2,35 и ионный радиус 8. Следовательно, при полной ионизации натрия Z изменяется на еди-цу, электронная плотность изоэлектронного атома типа инертного газа 0,03 и электроотрицательность на 1,69. Тогда радиус атома Na, иони-анного на 10%, будет равен

$$r_{10\%}=\sqrt[3]{\frac{10{,}9}{4{,}19\cdot 1{,}033\cdot 0{,}829}}=1{,}45,$$

$$r_{20\%}=\sqrt[3]{\frac{10{,}8}{4{,}19\cdot 1{,}036\cdot 0{,}998}}=1{,}35_5 \text{ и т. д.}$$

алогично был проделан расчет во всех остальных случаях.

Размеры атомов промежуточной степени ионности изменяются для каж-й группы периодической таблицы совершенно единообразно, и потому ношения здесь можно передать средними величинами. В табл. 6 приве-ны средние значения изменений объемов атомов по мере их ионизации рез $^1/_{10}$) в процентах от общего изменения объема при полной иониза-и. Поскольку изменение размеров атомов с 8-электронной оболочкой ичается от изменения радиусов 18-электронных атомов, средние зна-ния процентного изменения объемов атомов *a*- и *b*-подгрупп даны от-льно. Повидимому, 18-электронная оболочка в большей степени экра-рует действие заряда ядра, что приводит к менее резкому изменению ъемов. Однако эффективность экранировки пропадает по мере увелич-я валентности, а для элементов IV группы и выше пропадает совершенно.

На рис. 1 приведены кривые, вычерченные по табулированным значе-ям для атомов *a*-подгрупп (цифры означают номера групп периодиче-ой таблицы), на рис. 2 — для элементов *b*-подгрупп. Учитывая прямую опорциональность рефракций атомов их объемам [31, 32], этими кри-ми можно практически пользоваться для вычисления инкрементов ре-акций электроположительных элементов.

В табл. 7 приведены кубы радиусов атомов галогенов по мере приобре тения ими отрицательных зарядов. Кривые, показывающие относитель ное изменение объемов (рефракций) электроотрицательных элементов при ведены на рис. 1.

Имея систему кривых (рис. 1 и 2) и набор атомных и ионных рефракци (табл. 1), можно приступить к вычислению молекулярных рефракций

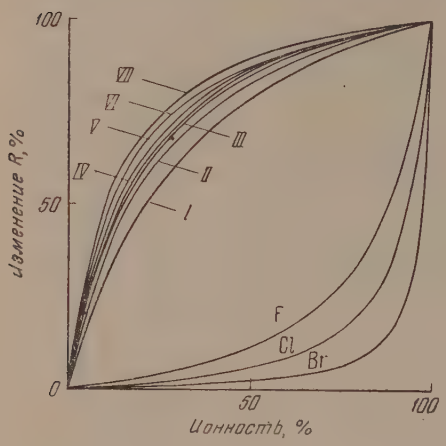


Рис. 1

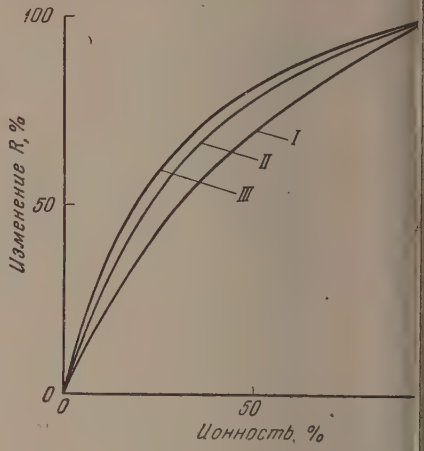


Рис. 2

В табл. 8 приведены значения молекулярных рефракций, эксперименталь но измеренных у ряда галоидных соединений и вычисленных: 1) исходя из ионных рефракций, 2) из атомных рефракций и 3) с учетом промежуточного характера связи. В последнем случае приводится степень ионности связи, рассчитанная по Паулингу [25], с использованием наибол

Таблица 6

Изменение объемов атомов при ионизации

Группы		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100*
I	*a*	28,9	18,9	13,5	9,6	7,6	6,2	5,1	4,0	3,6	2,5	
	b	19,9	15,8	13,2	11,0	8,6	8,2	7,0	6,2	5,3	4,7	
II	*a*	35,4	19,7	12,5	8,9	6,6	4,9	4,0	3,3	2,7	1,9	
	b	27,2	18,6	13,8	9,8	8,1	6,1	5,2	4,4	3,7	2,9	
III	*a*	39,1	19,5	12,2	8,3	6,0	4,5	3,5	2,9	2,5	1,7	
	b	34,5	19,5	12,7	8,6	6,8	5,1	4,2	3,1	2,9	2,2	
IV		39,7	19,8	12,1	8,0	5,8	4,3	3,6	2,9	2,3	1,8	
V		41,9	19,9	11,5	7,8	5,4	4,0	3,2	2,6	2,0	1,6	
VI		45,5	19,8	10,7	6,8	4,9	3,7	2,7	2,1	1,7	1,5	
VII		48,5	19,7	10,5	6,4	4,4	3,1	2,6	2,0	1,7	1,2	

* 0—90—процент ионности.

надежных значений электроотрицательностей [33], а также доли рефрак ции, приходящиеся на катионную (A) и анионную (X) части молекул Отклонения вычисленных рефракций подсчитаны в процентах от опы ного значения.

Таблица 7

Изменение объемов атомов при ионизации

% ионности	F		Cl		Br	
	r^3	Δr^3, %	r^3	Δr^3, %	r^3	Δr^3, %
0	0,3732	1,6	1,000	0,7	1,482	0,3
10	0,4135	1,6	1,112	0,9	1,647	0,3
20	0,4565	2,1	1,249	1,1	1,847	0,4
30	0,5120	2,7	1,428	1,4	2,107	0,5
40	0,5822	3,8	1,656	1,9	2,449	0,7
50	0,6815	4,8	1,963	2,8	2,918	1,1
60	0,8044	7,0	2,406	4,2	3,603	1,7
70	0,9851	11,3	3,080	7,5	4,725	3,2
80	1,277	20,0	4,275	16,2	6,859	8,5
90	1,794	45,0	6,859	63,1	12,46	83,5
100	2,955		16,90		67,67	

Таблица 8

Сравнение методов расчета молекулярных рефракций

Соединения	$R^{\infty}_{опыт}$	$R_{\infty} = \Sigma R_{ат}$		$R_{\infty} = \Sigma R_{ион}$		$R_{\infty} = \Sigma R_{инкр.}$				
		R	ΔR, %	R	ΔR, %	% ион.	R_A	R_X	$R_{соед}$	ΔR, %
BF_3	6,09 [34]	8,15	33,8	7,20	18,2	63	0,40	1,75	5,65	7,2
CF_4	7,29 [34]	8,48	16,3	9,60	31,7	36	0,48	$1,65_5$	7,10	2,6
SiF_4	8,38 [34]	15,55	85,6	9,68	15,5	64	0,81	1,75	7,81	6,8
PF_5	9,2 [35]	16,70	81,5	12,00	30,4	55	0,96	1,71	9,51	3,4
SF_6	11,4 [35]	17,40	52,6	14,44	26,7	36	1,59	1,65	11,52	1,0
SeF_6	13,4 [35]	20,60	53,7	14,59	8,9	43	1,92	1,67	11,94	10,9
TeF_6	15,0 [35]	24,60	64,0	15,01	0	53	2,19	$1,70_5$	12,42	17,2
$HgCl_2$	22,88 [36]	25,30	10,6	21,00	6,5	26	8,18	5,87	19,92	12,9
BCl_3	20,2 [37	20,75	2,7	26,28	30,0	26	1,27	5,87	18,88	6,5
CCl_4	25,88 [38]	25,28	2,3	35,04	35,4	5	1,56	5,81	24,80	4,2
$SiCl_4$	28,20 [38]	32,35	14,7	35,12	24,5	28	2,80	5,88	26,32	6,7
$SnCl_4$	34,59	39,40	13,9	36,24	4,8	28	5,70	5,88	29,22	15,5
$HgBr_2$	29,26 [36]	30,04	2,7	27,80	5,0	18	9,41	8,19	25,79	11,9
BBr_3	28,8 [37]	27,86	3,2	36,48	26,7	18	1,68	8,19	26,25	8,8
$SiBr_4$	39,4 [37]	41,83	6,2	48,72	23,7	20	3,71	$8,19_5$	36,49	7,4
$SnBr_4$	47,71 [38]	48,88	2,5	49,84	4,5	20	7,20	$8,19_5$	39,98	16,2

Из табл. 8 видно, что среднее различие экспериментально измеренных олекулярных рефракций от теоретически вычисленных составляет 28% ри расчете с помощью констант, выведенных для чисто ковалентной язи, 18% — для системы ионных рефракций и 9% при расчете с учем промежуточного характера связи. Здесь следует сказать, что сходисть результатов вычислений по системе атомных или ионных рефракций жет быть улучшена путем введения эмпирических поправок или инкрентов рефракций атомов для узких групп подобных веществ (например, , 41). Однако этот процесс весьма трудоемок и в настоящее время по ществу еще не начат. Развитый же в настоящей работе подход, в принпе, может гораздо быстрее привести к цели, так как этот метод автомачески дает те изменения рефракций партнеров связи, которые в атомной онной) системе получают эмпирическим путем.

Дальнейшая разработка и уточнение этого метода может привести к смыканию систем атомных и ионных рефракций и созданию единой методики расчета рефракций частиц.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что изменение полярности связей атомов сильно влияет на величины атомных и ионных рефракций.

2. Найден закон изменения электронной поляризуемости атомов по мере их ионизации.

3. Вычисление молекулярных рефракций с учетом изменения характера связей атомов в 2—3 раза улучшает сходимость с опытом по сравнению с расчетом по атомным или ионным рефракциям.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 15.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Иоффе, Руководство по рефрактометрии для химиков, Изд-во ЛГУ, 1956, стр. 127.
2. А. И. Бачинский, Изв. Рос. АН, 1, 11, 1918.
3. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1833, 1948.
4. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Вестн. Моск. ун-та, № 2, 147, 1952.
5. E. Kordes, Zs. phys. Chem., B44, 249, 1939.
6. N. Bauer, K. Fajans, J. Amer. Chem. Soc., 64, 3023, 1942.
7. E. Frank, Naturwissensch., 41, 37, 1954.
8. C. Cuthbertson, M. Cuthbertson, Phil. Trans., A213, 1, 1914.
9. C. Cuthbertson, E. Metcalfe, Proc. Roy. Soc., 80, 411, 1908.
10. C. Cuthbertson, E. Metcalfe, Phil. Trans., A207, 142, 1908.
11. С. С. Бацанов, ЖНХ, 1957 (в печати).
12. E. Krause, R. Nitsche, Ber., 54, 2784, 1921.
13. T. Moss, Proc. Phys. Soc., A64, 590, 1951.
14. K. Fajans, G. Joos, Zs. Phys., 23, 1, 1924.
15. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Кристаллография, 1, 81, 1956.
16. Гильм Камай, И. М. Старшнов, ДАН, 96, 995, 1954.
17. W. Jones, W. Davies, W. Дуке, J. Phys. Chem., 37, 583, 1933.
18. T. Sameshima, Repts. Liberal Arts. Fac. Shizuoka Univ. Nat. Sci., 4, 31, 1953.
19. R. Sanderson, J. Chem. Educat., 29, 539, 1952.
20. R. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 272, 1952.
21. R. Sanderson, J. Chem. Educ., 31, 2, 1954.
22. R. Sanderson, J. Chem. Educ., 31, 238, 1954.
23. R. Sanderson, J. Chem. Educ., 32, 140, 1955
24. N. Sidgwick, Elements and their compounds, т. I. 1933, стр. 337.
25. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1948, стр. 337.
26. V. Schomaker, D. Stevenson, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 37, 1941.
27. N. Sidgwick, Elements and their compounds, т. I. 1951.
28. M. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4126, 1953.
29. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, 1954, стр. 120.
30. K. Stockar, Helv. Chim. Acta, 33, 1409, 1950.
31. M. Born, W. Heisenberg, Zs. Phys., 23, 388, 1924.
32. H. Mohler, Chemische Optik, Leipzig, 260, 1951.
33. H. Pritchard, H. Shkinner, Chem. Rev., 55, 745, 1955.
34. H. Watson, K. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. A, 156, 144, 1936.
35. R. Linke, Zs. phys. Chem., B48, 193, 1941.
36. M. Bredig, T. Hirsch, J. Wüst, Zs. phys. Chem., B24, 177, 1934.
37. K. Fajans, Zs. phys. Chem., B24, 103, 1934.
38. P. Hölemann, Zs. phys. Chem., B32, 353, 1936.

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

И. И. Смирнова

Процесс образования начальных центров роста ядер твердого продукта в реакциях термического распада твердых веществ в общем случае может быть представлен в следующем виде:

$$A \xrightarrow{k_{c'}} B \xrightarrow{k_{c''}} \cdots \xrightarrow{k_c^{\sigma}} D, \tag{1}$$

где $k_{c'}, k_{c''} \ldots, k_c^{\sigma}$ — константы промежуточных стадий в процессе образования центра роста ядра новой твердой фазы. Каждая отдельная стадия этого процесса может характеризоваться своей собственной энергией активации.

Такое представление лежит в основе формул, выведенных Б. В. Ероеевым [1] для энергии активации реакций, идущих через возникновение начальных центров и последующий рост ядер твердого продукта реакции:

$$E_{\text{общ.}} = (E_{c'} + E_{c''} + \ldots + E_c^{\sigma}) + 3E_u, \tag{2}$$

$$E_{\text{ср.}} = \frac{(E_{c'} + E_{c''} + \ldots E_c^{\sigma}) + 3E_u}{n}. \tag{3}$$

Здесь $E_{\text{общ.}}$ — общая энергия активации, $E_{\text{ср.}}$ — средняя энергия активации $E_{c'}, E_{c''} \ldots, E_c^{\sigma}$ — энергии активации отдельных стадий в процессе образования начального центра, E_u — энергия активации роста ядра, n — показатель степени в топокинетическом уравнении:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}. \tag{4}$$

Здесь: α — доля прореагировавшего вещества, а t — время.

В случае сферической формы ядер твердого продукта, которая является вероятной в случае термического распада перманганата калия, для k и n имеют место следующие выражения:

$$k = \frac{2\omega}{n!} \nu_0 k_{c'} \ldots k_c^{\sigma} u^3, \tag{5}$$

$$n = \sigma + 3, \tag{6}$$

где ω — пространственный угол, стягивающий реакционную сферическую поверхность (максимальное значение $\omega = 4\pi$); ν_0 — число потенциальных центров; u — линейная скорость роста ядер твердого продукта; σ — число промежуточных стадий в процессе образования начальных центров роста ядер.

Уравнение (4) после двукратного логарифмирования приобретает вид:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t, \tag{7}$$

откуда следует, что откладывая по оси абсцисс $\ln t$, а по оси ординат $\ln[-\ln(1-\alpha)]$, можно из экспериментальных значений α и t вычислить

величины $\ln k$ и n. Применяя к температурной зависимости $\ln k$ формулу Аррениуса, можно вычислить также энергии активации $E_{\text{общ.}}$ и $E_{\text{ср.}}$, входящие в уравнения (2) и (3).

Интерес представляет, однако, вычисление не только $E_{\text{общ.}}$ и $E_{\text{ср.}}$, но также энергий активации, характеризующих отдельные стадии процесса возникновения центров роста ядер, а также процесс роста последних. Для этого необходимо знание величин $k_{c'}, \ldots, k_c^{\sigma}$, а также u, из температурной зависимости которых могут быть найдены $E_{c'}, \ldots, E_c^{\sigma}, E_u$.

Пользуясь уравнениями (4) и (5), нельзя вычислить в отдельности величины $k_{c'}, \ldots, k_c^{\sigma}$ и u. Следует, однако, иметь в виду, что уравнения (4) и (5) являются лишь первым приближением более точных выражений. Эти более точные выражения имеют различный вид в зависимости от числа стадий σ в процессе образования начальных центров. Для случаев $\sigma = 1$ и $\sigma = 2$ вместо приближенного выражения (4) имеют место следующие более точные формулы:

$$\alpha = 1 - \exp\left\{-\frac{\omega k_{c'} \nu_0 u^3}{12} t^4 \left(1 - \frac{k_{c'} t}{5} + \cdots\right)\right\} (\sigma = 1); \tag{8}$$

$$\alpha = 1 - \exp\left\{-\frac{\omega k_{c'} k_{c''} \nu_0 u^3}{60} t^5 \left[1 - \frac{(k_{c'} + k_{c''})}{6} t + \cdots\right]\right\} (\sigma = 2). \tag{9}$$

В логарифмической форме уравнения (8) и (9) принимают вид:

$$\ln\{-\ln(1-\alpha)\} = \ln k + 4\ln t + \ln\left(1 - \frac{k_{c'} t}{5} + \cdots\right);$$

$$k = \frac{\omega k_{c'} \nu_0 u^3}{12}; \tag{8a}$$

$$\ln\{-\ln(1-\alpha)\} = \ln k + 5\ln t + \ln\left[1 - \frac{(k_{c'} + k_{c''})}{6} t + \cdots\right];$$

$$k = \frac{\omega k_{c'} k_{c''} \nu_0 u^3}{60}. \tag{9a}$$

Пренебрегая для начальных стадий реакции последними членами в уравнениях (8а) и (9а), мы вновь приходим к уравнению (7). Отсюда следует, что значения $\ln k$ могут быть вычислены из начальных стадий реакции. Тогда из экспериментальных данных для более позднего периода реакции можно вычислить выражения $\ln\left(1 - \frac{k_{c'} t}{5} + \cdots\right)$ в случае $\sigma = 1$ и $\ln\left[1 - \frac{(k_{c'} + k_{c''})}{6} t + \cdots\right]$ в случае $\sigma = 2$. Ограничиваясь в этих выражениях членами с первой степенью t становится возможным вычислить величину $k_{c'}$ в случае $\sigma = 1$ и величину $(k_{c'} + k_{c''})$ в случае $\sigma = 2$.

Таким образом для случая $\sigma = 1$ могут быть найдены как значения $k_{c'}$, соответствующие различным температурам, так и значение $E_{c'}$, т. е. энергия активации единственной стадии в процессе возникновения начальных центров в этом случае. Уравнение (2) при $\sigma = 1$ принимает вид:

$$E_{\text{общ.}} = E_{c'} + 3E_u. \tag{10}$$

Следовательно, для случая $\sigma = 1$ может быть найдено также зна-
ие E_u, т. е. энергия активации роста ядер реакции.
В случае $\sigma = 2$ вышеуказанный способ позволяет найти только сумму
ений $k_{c'} + k_{c''}$, половинное значение которой в настоящей статье в
ьнейшем будем обозначаться как

$$k_c = \frac{1}{2}(k_{c'} + k_{c''}). \tag{11}$$

внение (2) для этого случая принимает вид

$$E_{\text{общ.}} = (E_{c'} + E_{c''}) + 3E_u = 2E_c + 3E_u. \tag{12}$$

довательно, и для случая $\sigma = 2$ может быть найдена энергия акти-
ии роста ядер E_u.
Как было показано нами ранее [2], кинетика термического разложе-
перманганата калия удовлетворительно описывается уравнением (4)
начением n, близким к 4 для растертых кристаллов и приблизительно
ными 4 и 5 для нерастертых кристаллов. Согласно уравнению (6)
м значениям n соответствуют величины σ, равные 1 и 2. В соответ-
ии с вышеприведенными формулами (8)—(12) оказывается, таким
азом, возможным вычислить для термического распада перманганата
ия не только общую $E_{\text{общ.}}$ и среднюю $E_{\text{ср.}}$ энергии активации, но
ке энергии активации процессов возникновения E_c и роста ядер
одого продукта E_u.
Энергия активации роста ядер E_u может быть также вычислена из
дних стадий реакции, если взять в основу уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_u (1-\alpha)^{2/3} \alpha^{2/3}, \tag{13}$$

k_u пропорционально u. Следовательно, уравнение может быть пере-
ано так:

$$\frac{d\alpha}{dt} = bu (1-\alpha)^{2/3} \alpha^{2/3}. \tag{14}$$

Откладывая величину скорости $d\alpha / dt$ по оси ординат, а $(1-\alpha)^{2/3} \alpha^{2/3}$
оси абсцисс, получаем график, на котором ход экспериментальных
к сперва соответствует возрастанию значений $d\alpha / dt$ и $f = [(1-\alpha)\alpha]^{2/3}$
мой ход), а затем, по достижению максимального значения $f_{\text{макс}} =$
$(1-\alpha)\alpha]^{2/3} = 0{,}397$, уменьшению этих значений (обратный ход). Тео-
ически линии возрастающих и убывающих значений должны совпа-
; фактически, однако, прямой и обратный ход экспериментальных
к не совпадает. Значения k_u, вычисленные из прямого и обрат-
хода экспериментальных точек, обозначаются нами: $k_{u'}$ и $k_{u''}$ соот-
твенно, а вычисленные из них энергии активации $E_{u'}$ и $E_{u''}$.
Как известно [5], величина

$$W = \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \tag{15}$$

дставляет собою вероятность реагирования; подставляя в (15) выра-
ие для $d\alpha / dt$ из (14), получаем

$$W = k_u \frac{\alpha^{2/3}}{(1-\alpha)^{1/3}} = bu \frac{\alpha^{2/3}}{(1-\alpha)^{1/3}}. \tag{16}$$

Следовательно, для вычисления k_u можно воспользоваться также
фиками, на которых по оси ординат отложена вероятность реагирова-

ния, а по оси абсцисс $f_1 = [(1-\alpha)^{-1/3}\alpha^{2/3}]$. Вычисленные при помощи уравнения (16) значения k_u в дальнейшем обозначаются через $k_{u'''}$, а соответствующие значения энергии активации — через $E_{u'''}$.

Вычисление энергий активации $E_{общ.}$, E_c, E_u вышеописанными способами являлось задачей настоящей работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все необходимые для расчетов данные взяты из работы [3], в которой описаны экспериментальные результаты исследования кинетики термического распада перманганата калия.

На рис. 1 и 2 отложены значения $\lg k$ как функция $1/T$ для целых ($n = 5$, $n = 4$) и раздробленных ($n = 4$) кристаллов $KMnO_4$. Как видно

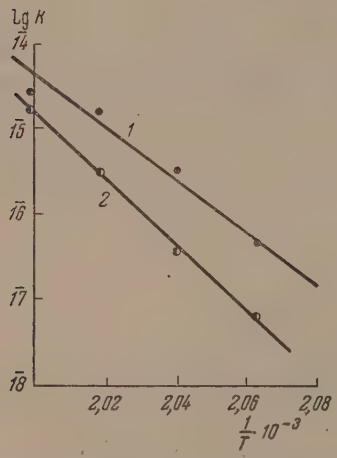


Рис. 1. Вычисление общей энергии активации $E_{общ.}$ термического распада, $KMnO_4$, нерастертые кристаллы: *1* — $n = 4$; *2* — $n = 5$

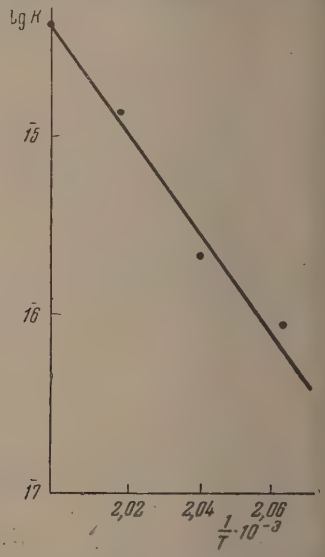


Рис. 2. Вычисление общей энергии активации $E_{общ.}$ термического разложения $KMnO_4$, растертые кристаллы

из этих рисунков, экспериментальные точки удовлетворительно описываются прямолинейной зависимостью. Из наклона этих прямых вычислены значения общей энергии активации $E_{общ.}$, приведенные в таблице (см. стр. 26

На рис. 3 и 4 представлена температурная зависимость констант скорости возникновения начальных центров роста ядер реакции нерастертых ($n = 5$) и растертых ($n = 4$) кристаллов. Вычисление константы k_c, $k_{c'} + k_{c''}$ производилось при помощи формул:

$$k_{c'} = \frac{5}{t}\left\{1 - \frac{\ln(1-\alpha)}{Kt^4}\right\},$$

$$(k_{c'} + k_{c''}) = \frac{6}{t}\left\{1 - \frac{\ln(1-\alpha)}{kt^5}\right\},$$

вытекающих из формул (8) и (9). Результаты этих вычислений приведены в [3].

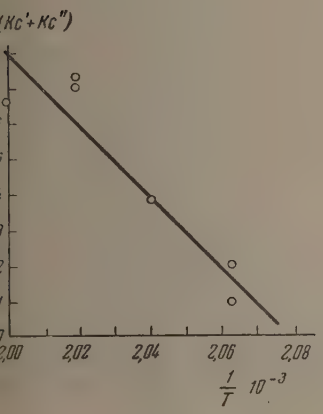


Рис. 3

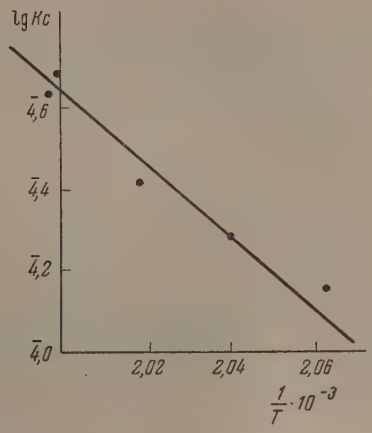


Рис 4

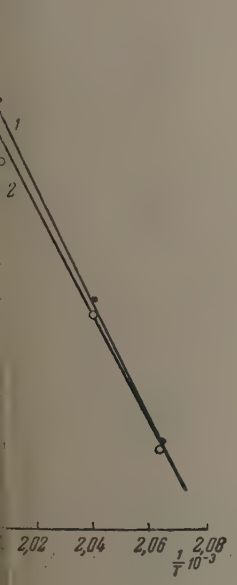


Рис. 5

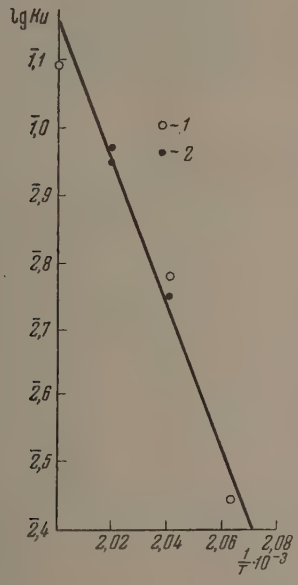


Рис. 6

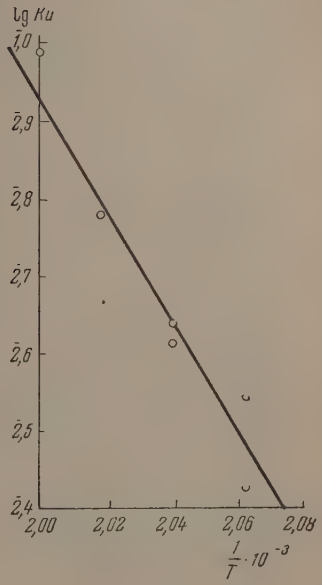


Рис. 7

. 3. Вычисление энергии активации возникновения начальных центров ядер реакции при распаде нерастертых кристаллов $KMnO_4$

. 4. Вычисление энергии активации образования начальных центров при разложении растертых кристаллов $KMnO_4$

. 5. Вычисление энергии активации роста ядер, $E_{u'}$ и $E_{u''}$ для растертых кристаллов $KMnO_4$: *1* — прямой ход; *2* — обратный ход

. 6. Вычисление энергии активации роста ядер $E_{u''}$ для нерастертых кристаллов $KMnO_4$. *1*—результаты двух опытов; *2*—результаты одного опыта

. 7. Вычисление энергии активации роста ядер $E_{u''}$ для растертых кристаллов $KMnO_4$

Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные точки также и здесь удовлетворительно описываются прямолинейной зависимостью. Полученные значения E_c приведены в таблице.

Там же приведены значения E_u, вычисленные из $E_{общ.}$ и E_c при помощи уравнений (12) и (14).

Вычисленные значения энергии активации термического распада перманганата калия

Наименование препарата $KMnO_4$	$E_{общ.}$ $n=4$	$E_{общ.}$ $n=5$	E_c	E_u	$E_{u'}$	$E_{u''}$	$E_{u'''}$
Целые кристаллы	133500	174700	46400	27300	41500	48100	43790
Растертые кристаллы	138650	—	40220	32800	35010	33260	31647

На рис. 5 отложены значения $\lg k_{u'}$ и $\lg k_{u''}$ как функция $1/T$ для растертого препарата. Как видно из рисунка, наклон прямой для обратного хода несколько меньше, что соответствует меньшему значению энергии активации. Для нерастертого препарата экспериментальные точки не так хорошо ложатся на прямые линии. Значения энергий активации $E_{u'}$ и $E_{u''}$ как для нерастертого, так и для растертого препаратов приведены в таблице.

На рис. 6 и 7 приведены графики зависимости $\lg W \sim \lg \frac{\alpha^{2/3}}{(1-\alpha)^{1/2}}$ от $1/T$. Как видно, прямолинейная зависимость здесь выполняется удовлетворительно. Вычисленные значения энергии активации $E_{u'''}$ приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты вычисления энергий активации термического распада перманганата калия вышеописанными способами показывают прежде всего, что значения E_c, вычисленные для целых ($\sigma = 2$) и растертых ($\sigma = 1$) кристаллов, не слишком сильно разнятся между собою (46400 и 40200 *кал* соответственно). Все же значение E_c для целых кристаллов больше, чем для растертых. Если принять, что уже в результате растирания кристаллов $KMnO_4$ осуществляется первая стадия процесса возникновения начальных центров роста ядер твердого продукта, то значение $E_c = 40220$ *кал*, найденное для растертых кристаллов, должно составлять энергию активации второй стадии в процессе возникновения начальных центров на нерастертых кристаллах. Тогда, учитывая формулу (3), находим для нерастертых кристаллов:

$$E_{c'} = 2 \cdot 46400 - 40220 = 52580 \text{ кал};$$

$$E_{c''} = 40220 \text{ кал}.$$

Таким образом первая стадия в процессе образования начальных центров является наиболее трудной. Энергии активации роста ядер твердого продукта, вычисленные при помощи формул (10) и (12), составляют 27300 *кал* для целых и 32800 *кал* для растертых кристаллов, а в среднем 30000 *кал*. Эта величина значительно ниже, чем энергии активации обеих стадий процесса возникновения начальных центров роста ядер, что свидетельствует о каталитическом действии твердого продукта, поскольку разложение перманганата калия в ходе роста ядер твердого

одукта происходит в присутствии последнего. Энергии активации , $E_{u''}$, $E_{u'''}$, вычисление которых основано на применении формулы (13), актически совпадают со значением E_u для растертых кристаллов $KMnO_4$ = 4) и значительно отличаются от E_u для целых кристаллов $KMnO_4$ ($n = 5$). нашему мнению, такое расхождение происходит в результате неменимости формулы (13) к топокинетическим процессам, описываемым внением (4) с $n = 5$, в то время как при $n = 4$ уравнение (13) в льшей мере пригодно для описания кинетики таких процессов.

Что касается химической природы промежуточных стадий в процессе азования начальных центров при термическом распаде перманганата ия, то можно представить их в следующем виде. На поверхности сталлической решетки $KMnO_4$ анион теряет свой электрон, что продит с определенной конечной скоростью (первая стадия возникнове начального центра ядра), причем образующийся радикал MnO_4 расается на MnO_2 и O_2:

$$MnO_4' \xrightarrow{K_{c'}} MnO_4 + \ominus,$$

$$MnO_4 \rightarrow MnO_2 + O_2.$$

Отщепившийся электрон переходит на уровень проводимости, откуда затывается другим анионом MnO_4' (вторая стадия):

$$MnO_4' + \ominus \xrightarrow{K_{c''}} MnO_4''.$$

Выражаю благодарность проф. Б. В. Ерофееву за советы при выполии настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Приведены формулы для вычисления энергий активации процессов никновения начальных центров и роста ядер твердого продукта при ическом распаде перманганата калия.

2. Вычислена общая энергия активации, энергия активации первой горой стадий процесса возникновения начальных центров и энергия тивации роста ядер твердого продукта при термическим распаде перганата калия.

3. Показано, что энергия активации первой стадии больше, чем вто и что энергия активации роста ядер твердого продукта значительно льше энергии активации обеих стадий процесса возникновения началь центров. Последнее указывает на каталитическое действие твердого укта.

Приведен возможный химизм процесса образования начальных цен .

Московское высшее
хническое училище
м. Н. Э. Баумана

Поступила
27. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

В. Ерофеев, П. И. Белькевич, Изв. АН БССР, 5, 127; 1952.
В. Ерофеев и И. И. Смирнова, Журн. физ. химии, 26, 1233, 1952.
И. Смирнова, Диссертация МГУ, 1953.
И. Смирнова, Журн. физ. химии, 29, 135, 1955.
В. Ерофеев, ДАН, 52, 515, 1946; Изв. АН БССР, 4, 137; 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИТОЛОВ

Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и Л. И. Голубенкова

В предыдущей работе [1] были приведены разультаты физико-хим ческого исследования смолы в первой стадии отверждения — в стадии р зола. Было показано, что резолы могут находиться в трех физических с стояниях, характерных для аморфных линейных полимеров. Для резол была установлена зависимость скорости процесса конденсации от дефо мации, а также наличие в них цепочек, образованных связями физическ природы.

Резольная смола во второй стадии отверждения, в стадии резитол характеризуется тем, что она не плавится при нагревании, а лишь разм чается, и не растворяется в спирте и ацетоне, а набухает в этих раствор телях.

В данной работе исследовалось термо-механическое поведение рези лов * различной глубины конденсации в широком интервале температу а также их растворимость и способность к набуханию в различных орга ческих растворителях.

Наряду с чистыми резитолами изучались физико-механические св ства студней резитола.

Термо-механическое поведение мало конденсированных образцов зитолов, а также их студней, изучалось на динамометрических ве Каргина [2]. Глубоко конденсированные образцы резитолов испы вались на несколько измененном приборе Журкова [3].

Прибор Журкова, так же как и весы Каргина, предназначен для следования образцов при деформации сжатия, но в приборе Журкова п меняются большие по величине напряжения.

ТЕРМО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИТОЛОВ

Изучение механических свойств резитолов показало, что резитол жет находиться лишь в стеклообразном и высокоэластическом сост нии. Перевести резитол в вязко-текучее состояние не удается даже действии больших напряжений (если напряжение очень велико, то обра резитола хрупко разрушается).

Испытания резитолов на динамометрических весах при небольших пряжениях и при сравнительно небольшом времени действия этих нап жений показали, что вся деформация резитолов является высокоэла ческой. Отсутствие вязко-текучего состояния указывает на то, что см в этой стадии обладает пространственным строением.

Мало отвержденные образцы резитола при комнатных температу способны к значительным высокоэластическим деформациям, так как сло поперечных связей в них не очень велико. С повышением степени верждения образцов число поперечных связей увеличивается, а дефор руемость образцов при этом падает.

---

* Изучались свойства резитолов, полученных при термическом отвержл смолы, при изготовлении которой на 6 молей фенола брали 7 молей формальдег Конденсация проводилась в присутствии аммиака.

При комнатных и близких к комнатным температурам времена релаксации резитолов велики, поэтому восстановление исходной формы при разгружении образца происходит довольно медленно. При повышении температуры скорость релаксации возрастает, и происходит быстрое восстановление исходной формы образца.

На рис. 1 показано изменение деформации во времени при нагружении и разгружении образца. Как видно из этого рисунка, при температуре 40° развитие и исчезновение деформации требует значительного времени (15 мин., прошедших после разгружения образца, оказывается недостаточно для полного восстановления первоначальной формы образца). При повышении температуры на 20° наблюдается практически мгновенное развитие деформации и мгновенное восстановление исходной формы образца после его разгружения.

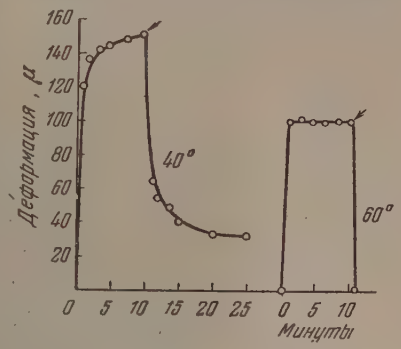


Рис. 1. Зависимость деформации резитола от времени при действии постоянного напряжения (0,07 *кг/см*²) и после прекращения его действия (моменты снятия напряжения отмечены стрелками)

В резитоле, так же как и в резоле, происходит процесс дальнейшего отверждения. Особенно ускоряются процессы отверждения при повышении температуры. Из рис. 1 видно, что при температуре 60° модуль эластичности резитола увеличился примерно в 1,5 раза по сравнению с модулем эластичности образца при 40°.

В образцах резитола, вследствие наличия в них пространственной сетки небольшие деформации не могут вызвать значительного ускорения процесса отверждения, как это имело место в случае резолов. Поэтому при отверждении резитолов решающим фактором, значительно ускоряющим процесс отверждения, является температура.

Для резитола, в отличие от резола, не наблюдается зависимости температуры стеклования от величины напряжения. При изменении величины напряжения у резитола, так же как и у испытанных нами поливинилхлорида, полиизобутилена, полистирола, температура стеклования остается практически постоянной.

СТУДНИ РЕЗИТОЛА

Наряду с чистыми резитолами было проведено изучение свойств студней резитола. Изучение студней резитола имело большое значение при выяснении характера поперечных связей, возникающих в резитоле, и стабильности образующейся в нем пространственной сетки.

В качестве основного растворителя при получении студней резитола нами применялся циклогексанон, так как он совмещается с резитолом в любых соотношениях.

Так же как и в чистом резитоле, вся деформация в циклогексаноновых студнях является высокоэластической. При малых нагрузках и при сравнительно небольшом времени их действия в дальнейшем удается за сравнительно короткое время полностью снять вызванную ими деформацию.

На рис. 2 показано изменение деформации во времени 15% циклогексанонового студня резитола * для двух напряжений ($\sigma = 0{,}7$ *кг/см*² и $\sigma = 0{,}07$ *кг/см*²). Восстановление исходной формы после разгружения образца происходит медленно и длится в случае действия небольшого напряжения ($\sigma = 0{,}07$ *кг/см*²) около 5 час. (гр. *1* рис. 2). При действии

* В студне содержалось 85% резитола и 15% циклогексанона.

же значительно больших напряжений ($\sigma = 0{,}7$ *кг/см*^{2}) наблюдается заметное замедление релаксации, и даже через 24 часа после разгружения образца его деформация составляла 40 μ (при толщине образца 4,5 *мм*). Такая же картина замедления релаксации наблюдается и при более длительном действии напряжения на студни резитола.

Развитие деформации под действием напряжения приводит к установлению определенного значения деформации. При изучении зависимости

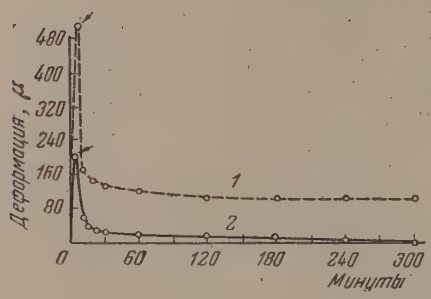


Рис. 2

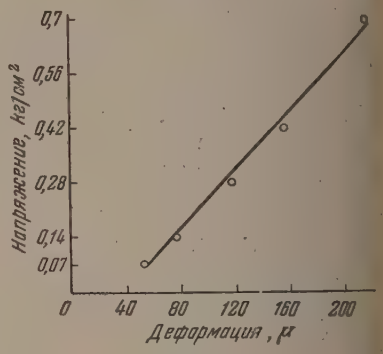


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость деформации циклогексанонового студня резитола от времени при действии постоянного напряжения: *1* — 0,7 *кг/см*^{2}; *2* — 0,07 *кг/см*^{2} и после прекращения его действия (моменты снятия напряжения отмечены стрелками) при 23°С

Рис. 3. Зависимость равновесной деформации циклогексанонового студня резитола от напряжения, при 7°С

такой равновесной величины деформации от напряжения для студней резитола было выяснено, что приращениям напряжения соответствуют пропорциональные величины приращений равновесной деформации.

На рис. 3 дана зависимость величины равновесной деформации от действующего напряжения для 15% циклогексанонового студня резитола. Из этого рисунка видно, что студни резитола при действии различных напряжений подчиняются линейному закону *.

Отсутствие у студней резитола вязко-текучего состояния, а также подчинение их при равновесии линейному закону, указывает на то, что они, как чистые резитолы, являются пространственно структурированными системами, т. е. отдельные молекулы в них соединены поперечными связями.

Однако высокая деформируемость студней резитола свидетельствует о том, что число поперечных связей в студнях не очень велико. Так, 15%-ные циклогексаноновые студни резитола при комнатных температурах способны давать обратимые деформации, составляющие 25—35% от их толщины.

Поперечные связи, существующие в студнях резитолов, а следовательно, и в чистых резитолах, не являются стабильными. Под воздействием некоторых растворителей при повышенных температурах эти связи способны разрушаться. Так, при прогревании резитола в большом избытке циклогексанона удается полностью перевести его в раствор.

Изучение стабильности существующей в резитоле сетки проводилось по изменению равновесных модулей эластичности студней резитола, так

* Следует заметить, что продолжение прямой на рис. 3 не проходит через начало координат. Это смещение вызвано микрошероховатостью поверхности образца, вследствие которой полный контакт образца и пуансона достигается лишь при некоторой деформации.

звестно, что с повышением густоты сетки, т. е. с увеличением числа ечных связей, модуль эластичности образца возрастает. Оказалось, зависимости от условий (концентрация студня, температура прогре- др.) число связей, образующих пространственную сетку в резитоле, т как возрастать, так и уменьшаться.

а рис. 4 приведены результаты изучения влияния концентрации сту- прогревания на механические свойства студней.

о оси ординат отложено отношение равновесных модулей эластич- E_2/E_1, где E_2 — равновесный модуль эластичности студня, пред- ельно выдержанного при 100° в течение 2 час. *, E_1 — равновесный ль исходного студня (до прогревания);

и абсцисс отложено процентное содер- е растворителя в студне, гр. *1* соот- вует испытанию циклогексаноновых ей, а гр. *2* — студням резитола в нор- ом бутиловом спирте. Испытания одились при 20°.

в гр. *1* рис. 4 видно, что при прогре- 5%-ного циклогексанонового студня ола наблюдается увеличение его рав- ного модуля эластичности ~ в 7 раз, ревание 20%-ного студня резитола при- также к увеличению равновесного ля, но увеличение это меньшее, чем в е 5%-ного студня. Прогретый 20%-ный нь резитола имеет модуль уже только раза больший, чем модуль такого же, прогретого образца. Следовательно, случае 5%-ного студня, так и в случае ого студня резитола в циклогексано- и нагревании наблюдается нарастание поперечных связей, но в первом е число поперечных связей увели- тся значительно быстрее, чем во м.

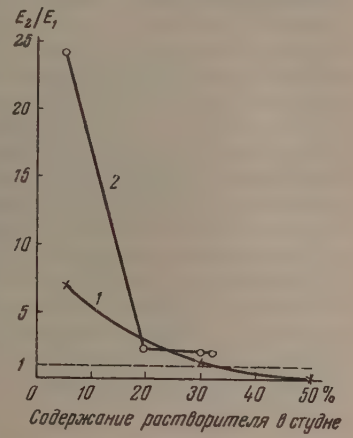


Рис. 4. Зависимость отношения значения равновесного модуля эластичности студней резитола после прогрева к значению до прогрева в зависимости от содержания растворителя в студне (прогрев 2 часа при 100°С). Испытание при 20°С. *1* — циклогексаноновые студни; *2* — студни в н-бутиловом спирте

—35% циклогексанона оказалось до- ным для того, чтобы равновесный ь студня при его прогревании не изменялся ни в сторону увели- , ни в сторону уменьшения. При дальнейшем увеличении содер- я циклогексанона в студне наблюдалась обратная картина: при евании студня происходит уменьшение равновесного модуля. Так, ный циклогексаноновый студень, прогретый в течение 2 час. при ратуре 100°, имеет равновесный модуль значительно меньший, чем ь исходного образца.

ким образом 50% циклогексанона оказалось в данном случае доста- не только для того, чтобы затормозить образование новых связей дне, но и для разрушения части уже образовавшихся.

альнейшее увеличение количества вводимого в студень циклогекса- приводит при прогревании к более резкому уменьшению равновес- модуля эластичности. При достижении концентрации циклогексанона дне, равной 90%, при прогревании наблюдается уже просто раство- резитола в циклогексаноне.

орой средой, применявшейся нами для изготовления студней рези- служил нормальный бутиловый спирт. При комнатных температурах итол удается ввести лишь 32% нормального бутилового спирта. При

Прогревание проводилось таким образом, чтобы количество растворителя в студ- авалось постоянным.

повышении температуры до 100° концентрация спирта в студне может быть доведена до 35%.

При сравнении равновесных модулей эластичности прогретых при 100° и непрогретых студней резитола в нормальном бутиловом спирте оказалось, что при всех концентрациях растворителя в студне при прогревании наблюдается повышение значения равновесного модуля эластичности, но при малом содержании растворителя это повышение оказывается во много раз большим, чем в случае, когда содержание бутилового спирта в студне значительно.

Большое влияние на механические свойства системы резитол-циклогексанон оказывает способ приготовления этих систем. Равноконцентрированные системы резитол — циклогексанон, полученные различными путями, имеют различные свойства. Так, студень резитола, полученный добавлением 35% циклогексанона к резитолу при комнатной температуре, является высокоэластичным и не течет при повышении температуры. Этот студень не растворяется в спирте и ацетоне.

Если же получить студень резитола из 10%-ного раствора его в циклогексаноне путем удаления растворителя при $t = 20—25°$ до содержания растворителя 35%, то полученный образец приобретает свойства концентрированного раствора, т. е. при нагревании переходит непосредственно в вязко-текучее состояние и растворяется в спирте и ацетоне.

Зависимость свойств студней резитола от способа их приготовления указывает на большое значение характера распределения связей, образующих пространственную структуру резитола.

РАСТВОРЫ РЕЗИТОЛОВ

Как уже указывалось выше, при повышенных температурах резитол может быть переведен в раствор. Резитол при прогревании растворяется во многих органических растворителях: циклогексаноне, феноле, диоксане, трикрезоле, нормальном бутиловом спирте и др.

На растворимость резитола в различных растворителях оказывает влияние ряд факторов.

Резитол растворяется в тех растворителях, температура кипения которых выше 100°, так как лишь при температурах выше 100° пространственная сетка, существующая в резитоле, является заметно подвижной.

На растворимость резитолов большое влияние оказывает не только температура, но и скорость ее повышения. Так, если температуру растворения резитола в циклогексаноне сразу повысить до 155°, то окажется, что образец не растворяется, хотя циклогексанон является лучшим растворителем для резитола.

Тот же образец резитола может быть полностью растворен в циклогексаноне, если дать образцу сначала набухнуть при более низкой температуре. Образец выдерживается сначала в растворителе при комнатной температуре, при этом происходит его набухание; затем образец выдерживается при 100°, где в зависимости от степени отверждения образца происходит либо полное, либо частичное его растворение. Если образец резитола законденсирован достаточно глубоко, то окончательное растворение происходит при более высокой температуре (155°).

Такой предварительный процесс набухания резитола необходим для того, чтобы облегчить диффузию растворителя в резитол и воспрепятствовать быстрому протеканию дальнейшего процесса отверждения.

Как уже указывалось ранее, нормальный бутиловый спирт при комнатной температуре и при температуре 100° может быть совмещен с резитолом лишь в количестве не более 35%. Но при повышении температуры до 117° удается перевести резитол в раствор также и в нормальном бутиловом спирте.

Большое влияние на процесс растворения резитола в различных раство-елях оказывают, помимо скорости повышения температуры, также раз-ы растворяемого образца.

Один и тот же образец резитола может быть либо растворен в определен- растворителе полностью, если размеры его частиц не очень велики, о быть растворимым лишь в незначительной степени, если взять срав-льно большой кусок.

Проведенные исследования растворимости резитола в нормальном бу-вом спирте показали, что резитол растворяется в данном раствори- лишь в том случае, если размеры его частиц не превышают 5 *мм*.

При увеличении размеров образца растворимость резитола ухудшается. азец резитола, имевший размеры 10 × 15 × 8 *мм*, не удалось раство- в н-бутиловом спирте даже при постепенном повышении температуры. обработке этого образца н-бутиловым спиртом наблюдается набуха- поверхностных слоев, растворяется же при этом лишь его незначи-ная часть.

Как процесс набухания резитола при более низких температурах, так еньшение размеров образцов резитола при растворении способствуют е быстрой диффузии молекул растворителя во внутренние слои рези-. Благодаря этому процесс дальнейшей конденсации не может проте- в значительной степени: в первом случае из-за сравнительно невысо-температуры, а во втором — благодаря тому, что проникшие во внут-ие слои образца молекулы растворителя замедляют этот процесс.

В большом куске, где диффузия растворителя замедлена, при повы-ии температуры в центре образца, куда не успевает проникнуть раство-ль, ускоряются процессы дальнейшей конденсации, и образец пере-т в нерастворимую форму. Если такой прогретый и набухший большой зец резитола измельчить до размеров 0,5 — 1 *мм*, затем обработать й порцией нормального бутилового спирта и постепенно повышать ературу до 117°, то образец не растворяется. Это указывает на то, образец при первом прогреве уже перешел в нерастворимое состоя-

ВЫВОДЫ

. В стадии резитола молекулы, обладая более высоким молекулярным м, способны связываться в пространственную сетку. Ответственные за зование этой сетки связи имеют физический характер, и число их мо-изменяться при повышении или понижении температуры и при набу-и.

. В зависимости от характера распределения физических связей в двух-онентных системах резитол — растворитель возможно получение оконцентрированных систем с различными механическими свойст-.

. Резитолы при повышенных температурах растворяются в раствори-х, способных к образованию водородных связей. Растворимость ре-лов зависит от температуры, скорости ее повышения и размеров рас-яемых образцов.

Институт пластмасс и
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

А. Каргин, Г. Л. Слонимский и Л. И. Голубенкова, Журн. из. химии, 30, 2435, 1956.
А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
Н. Журков, Труды 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соеди-ениям, 1945.

БАЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Л. Натансон

Процессы электризации при распылении жидкостей представляют собой в общем случае наложение двух видов зарядки: симметричной и несимметричной. Симметричная электризация [1, 2] обусловлена флуктуациями разности концентраций ионов противоположного знака в элементарных объемах жидкости, из которых образуются распыленные капли, и характеризуется образованием одинакового числа заряженных положительно и отрицательно капель данного размера и данной величины заряда. Несимметричная электризация обусловлена процессами на границе раздела распыляемой жидкости с граничащими фазами и характеризуется тем, что капли данного размера заряжаются преимущественно электричеством одного знака, причем знак заряда различен для наиболее крупных и наиболее мелких распыленных частиц [3]. Так как самые крупные частицы быстро выпадают из распыленной аэрозольной системы, то она приобретает суммарный электрический заряд, знак которого совпадает со знаком заряда наиболее мелких частиц (баллоэлектрический эффект).

Рассмотрение имеющегося экспериментального материала показывает, что характер баллоэлектрических явлений находится в тесной связи с природой двойного электрического слоя на границе распыляемая жидкость — распыляющий воздух [3, 4]. Поэтому для понимания сущности баллоэлектрических явлений весьма большое значение имеют исследования электризации при распылении водных растворов капиллярноактивных органических соединений, образующих адсорбционные двойные электрические слои на границе раствор — воздух. Влияние органических соединений на баллоэлектрический эффект при пульверизации водных растворов было изучено до сих пор наиболее подробно в работах Христиансена [5]. Его данные были проанализированы с точки зрения связи со строением двойного слоя на поверхности раствор — воздух А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой [4] и нами [3]. В настоящей статье исследуется баллоэлектрический эффект водных растворов органических соединений в условиях, которые не были исследованы или были очень мало исследованы Христиансеном.

Распыление производилось методами барботажа и пульверизации. Барботер представлял собой круглодонную стеклянную колбу с боковым отростком для выхода тумана. Через горло колбы вводилась на шлифе без смазки барботажная трубка, расширявшаяся на конце в небольшой шарик с отверстием на экваторе диаметром 1,0 *мм*. Пульверизатор применялся той же конструкции, что и ранее [1]. Жидкость в распылителях заземлялась при помощи платиновых вводов. Распыляющий воздух очищался пропусканием через коробку противогаза и дополнительный противодымный фильтр. При распылении слабощелочных растворов перед противодымным фильтром включался концентрированный раствор щелочи. Значения давления распыливания p (перепада давления на распылителе) в 70, 140 и 235 *мм* рт. ст. соответствовали объемной скорости воздуха: при барботаже — 72, 101 и 131 *см*^{3}/*сек*, при пульверизации — 85, 120 и 156 *см*^{3}/*сек*. Опыты производились при комнатной температуре.

Для приготовления растворов применялись преимущественно кристаллические возможно более чистые препараты, подвергавшиеся дополнительной перекристаллизации или перегонке (не очищались дополнительно сернокислый тетрабутиламмоний и дибутилнафталин-сульфокислый натрий; растворы толуидиний- и хлоранилиний-хлоридов готовились смешением эквивалентных количеств основания и кислоты). Растворы приготовлялись на дестиллированной воде с электропроводностью

2—4·10⁻⁶ *мо/см*. Приготовленные на воде различного происхождения растворы часто давали отличающиеся по абсолютному значению величины баллоэлектрического эффекта, особенно при низких ионных концентрациях. На воспроизводимости результатов, полученных в разное время, сказывалось также непостоянство температуры опытов. При изучении влияния различных параметров на величину баллоэлектрического эффекта сопоставляемые растворы готовились всегда на воде одного происхождения.

Измерение величины баллоэлектрического эффекта производилось путем пропускания тумана через заполненный ватой металлический цилиндр, в котором задерживались распыленные частицы. Цилиндр соединялся с выходным патрубком распылителя при помощи переходной трубки из плексигласа. Уловленный заряд измерялся присоединенным к цилиндру струнным электрометром с максимальной чувствительностью 30 mV. Вся установка помещалась в экранированном заземленном ящике. Электростатическая емкость измерительной системы с присоединенным цилиндром для улавливания тумана составляла 40 *см*. Приводимые далее значения электризации представляют собой отклонения электрометра в вольтах в секунду.

БАЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Баллоэлектрический эффект при барботаже. На рис. 1 и 2 показана зависимость величины баллоэлектрического эффекта от концентрации при барботаже катионактивных и анионактивных

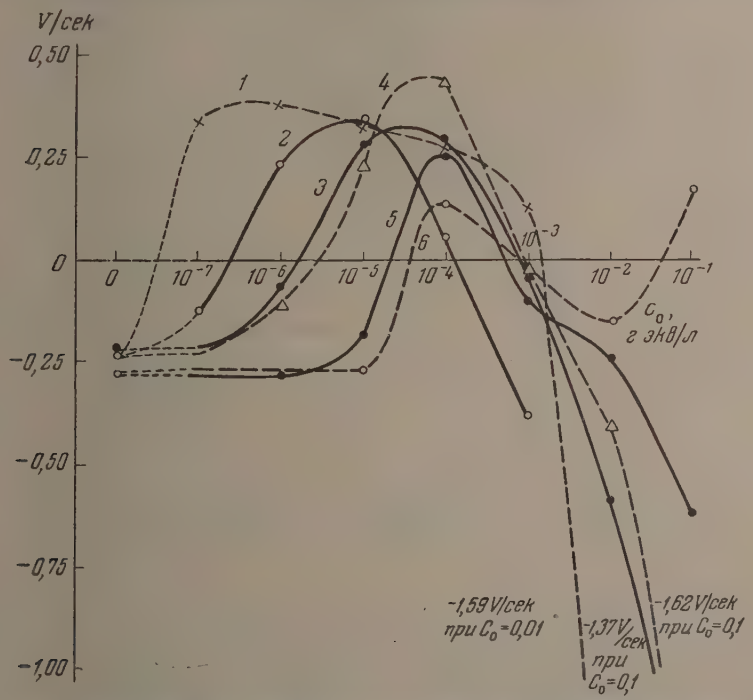


Рис. 1. Барботаж. p=70 *мм* рт. ст. *1* — триэтилдодециламмоний-бромид; *2* — тетрабутиламмоний-сульфат, *3* — тетрапропиламмоний-иодид, *4* — диметилфенилбензиламмоний-хлорид, *5* — п-толуидиний-хлорид, *6* — п-хлоранилиний-хлорид

растворов. «Чистая» вода дает при распылении отрицательный баллоэлектрический эффект. При добавлении катионактивных соединений при малых концентрациях наблюдается появление положительного баллоэлектрического эффекта, а при добавлении анионактивных соединений при тех же концентрациях — усиление отрицательного баллоэлектрического эффекта. Знак наблюдаемого при этом баллоэлектрического эффекта в обоих случаях совпадает со знаком заряда капиллярно-активного органиче-

ского иона. Этот вид баллоэлектрического эффекта, наблюдающийся при низких ионных концентрациях растворов и характеризующийся совпадением знака баллоэлектрического эффекта и знака заряда присутствующего капиллярно-активного иона, мы будем называть баллоэлектрическим эффектом первого рода. В статье [3] уже указывалось, что его вероятный механизм заключается в уносе наиболее мелкими распыленными частицами заряда наружной обкладки ионного двойного слоя, образующегося при адсорбции капиллярно-активного электролита на поверхности раствора (разделение двойного слоя). Как видно из сопоставления рис. 1 и 2,

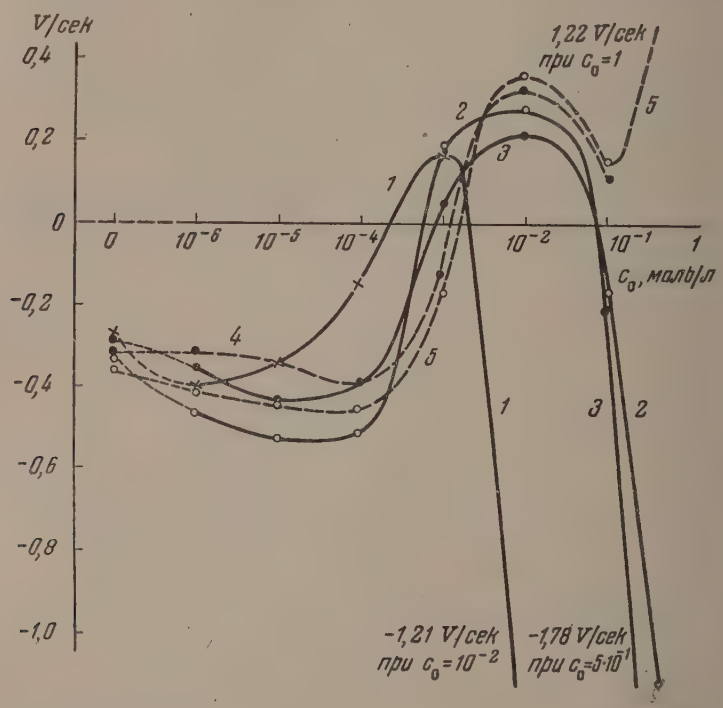


Рис. 2. Барботаж. p= 70 *мм* рт. ст. *1* — 3,6-дибутилнафталинсульфокислый натрий, *2* — изобутилсернокислый калий, *3* — α-нафталинсульфокислый натрий, *4* — пикриновокислый натрий, *5*-трихлоруксуснокислый натрий

баллоэлектрический эффект первого рода проявляется для анионактивных растворов менее резко, чем для катионактивных. Возможно, что это объясняется вытеснением с поверхности воды при адсорбции капиллярноактивных органических ионов тех неорганических анионов, которые ответственны за отрицательный баллоэлектрический эффект «чистой» воды *. При увеличении давления распыливания баллоэлектрический эффект первого рода и в случае капиллярно-активных катионов и в случае капиллярно-активных анионов проявляется более резко (см. табл. 1 и рис. 6 и 8).

При повышении концентрации растворов знак баллоэлектрического эффекта во всех случаях меняется на обратный, т. е. становится отрицательным для катионактивных растворов и положительным для анионактивных. При самых высоких концентрациях для некоторых систем бал-

* Наличие анионного заряда на поверхности «чистой» воды вытекает из опытов по катафорезу газовых пузырьков в воде [6].

оэлектрический эффект снова меняет знак. Нетрудно видеть, что все ти изменения подчиняются правилу обратности знаков баллоэлектриеского эффекта и скачка потенциала на поверхности раствора, установленному А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой [4] на основании анализа данных Христиансена [5] по пульверизации растворов недиссоциированных и слабодиссоциированных органических соединений, содержащих добавленную неорганическую соль (знак скачка потенциала при этом считается совпадающим со знаком заряда наружной обкладки двойного слоя). Этот вид баллоэлектрического эффекта, наблюдающийся при высоких ионных концентрациях и характеризующийся противоположностью знаков баллоэлектрического эффекта и скачка потенциала, возникающего при адсорбции соответствующего органического соединения на поверхности раствора, мы будем называть баллоэлектрическим эффектом второго рода. Для хорошо ионизированных капиллярно-активных органических электролитов скачок потенциала в адсорбционном слое складывается из двух составляющих: из ионного скачка потенциала в диффузном двойном слое противоположно заряженных ионов и из дипольного, возникающего вследствие ориентации собственного дипольного момента капиллярноактивного органического иона на границе раздела раствор — воздух. Теоретические соображения и непосредственные измерения [7, 8] показывают, что при более низких концентрациях раствора доминирует ионный скачок потенциала, а при самых высоких — дипольный. В соответствии с этим знак баллоэлектрического эффекта второго рода при более низких ионных концентрациях, как показывают рис. 1 и 2, всегда обратен знаку ионного скачка потенциала, т. е. знаку заряда капиллярно-активного иона. Для приведенных на рис. 1 соединений знак дипольного скачка совпадает со знаком ионного скачка, т. е. положителен, во всех случаях, кроме соли п-хлоранилиния *. В последнем случае, благодаря присутствию электроотрицательного атома хлора в пара-положении к гидрофильной аминогруппе, можно ожидать отрицательного дипольного скачка потенциала. В соответствии с этим для этой соли знак баллоэлектрического эффекта второго рода при самых высоких концентрациях снова меняется на положительный. В случае соединений, представленных на рис. 2, знак дипольного скачка отрицателен для трихлоруксуснокислого и пикриновокислого натрия [7, 8] и положителен для трех остальных солей, как это следует из отсутствия электроотрицательных групп в гидрофобной углеводородной части соответствующих молекул. Поэтому для растворов последних трех солей знак баллоэлектрического эффекта второго рода снова становится отрицательным при самых высоких концентрациях. Растворы солей с отрицательным знаком дипольного скачка потенциала дают и при самых высоких концентрациях положительный баллоэлектрический эффект второго рода.

Данные, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что баллоэлектрический эффект второго рода не может быть объяснен каким-либо вариантом теории разделения двойного слоя. Действительно, в случае хорошо диссоциированных капиллярно-активных электролитов знак заряда наружной части поверхностного слоя всегда совпадает со знаком заряда капиллярно-активного органического иона. Поэтому с точки зрения теории разделения двойного слоя невозможно объяснить отрицательный баллоэлектрический эффект второго рода в случае катионактивных растворов или положительный баллоэлектрический эффект второго рода в случае анионактивных растворов. В предыдущей работе [3] были приведены и другие аргументы против возможности объяснения баллоэлектрического эффекта в области высоких ионных концентраций механизмом разделения двойного слоя. Для объяснения баллоэлектрического эффекта второго

* Значения поверхностных скачков потенциала для растворов солей тетрапропил- и тетрабутиламмония см. в [9, 10].

рода было выдвинуто [3] представление о разделении зарядов в распыляемой жидкости под действием неоднородного двойного слоя, возникающего на ее поверхности в процессе распыления. Микрофотографии процесса распыления крупных капель в воздушном потоке [11] показывают, что дробящаяся капля выдувается в виде колпака, из растянутой верхушки которого при разрыве образуются самые мелкие частицы, а из нерастянутых краев — самые крупные. Так как за время разрыва на свежих участках растянутой поверхности не успевает восстановиться равновесный адсорбционный двойной слой, то на поверхности дробящейся частицы образуется неоднородный замкнутый двойной слой, поле которого обусловливает разделение зарядов в жидкости. В результате мелкие осколки и наиболее крупные частицы уносят заряды разных знаков. Нетрудно показать,

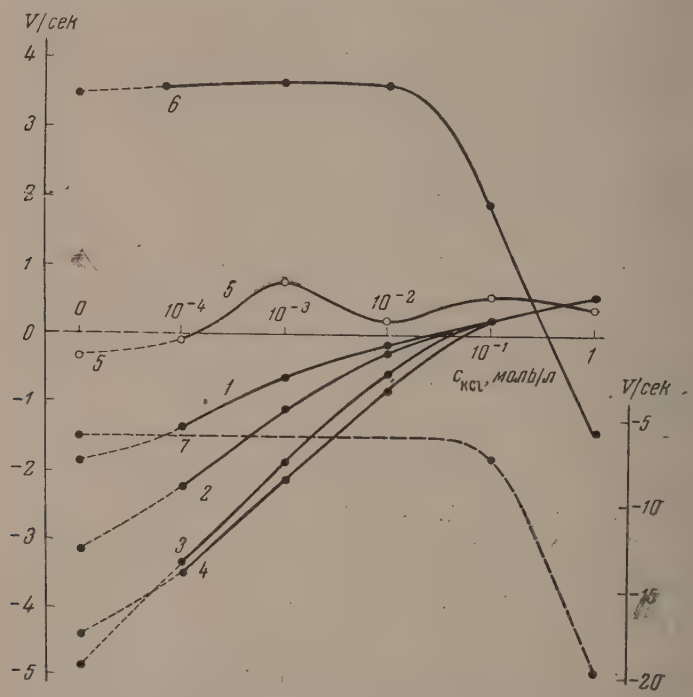


Рис. 3. Изобутилсернокислый калий. Барботаж. $p = 235$ *мм* рт. ст. Шкала справа для пунктирной кривой. *1* — $c_0=0$; *2* — $c_0=10^{-6}$; *3* — $c_0 = 10^{-5}$; *4* — $c_0 = 10^{-4}$; *5* — $c_0 = 10^{-3}$; *6* — $c_0 = 10^{-2}$; *7* — $c_0 = 10^{-1}$ *моль/л*

что наиболее мелкие осколки при этом должны уносить заряд, знак которого обратен знаку равновесного адсорбционного скачка потенциала.

Наблюдающийся на рис. 1 и 2 переход от баллоэлектрического эффекта первого рода к баллоэлектрическому эффекту второго рода при повышении концентрации растворов, с точки зрения изложенных представлений о механизме этих эффектов, объясняется тем, что при повышении ионной концентрации, с одной стороны, уменьшается эффективная толщина ионного диффузного слоя, т. е. уменьшается заряд, уносимый каплями данного размера при разделении двойного слоя, а, с другой стороны, увеличивается величина поверхностного скачка потенциала, а также электропроводность жидкости, повидимому, способствующая перераспределению зарядов под влиянием неоднородного двойного слоя.

Таблица 1

Зависимость баллоэлектрического эффекта при барботаже растворов $(C_3H_7)_4NJ$ от концентрации раствора и давления распыливания

p, мм рт. ст.	u, м/сек	c_0, моль/л						
		0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
203	155	—0,89	+0,58	—	—	+0,62	—	—
140	128	—0,58	+0,26	+1,22	+1,53	+0,18	—3,27	—
93	104	—0,48	—0,01	+0,62	+0,76	—0,02	—1,77	—4,85
70	92	—0,39	—0,11	+0,38	+0,53	—0,06	—1,00	—2,21
29	59	—0,20	—0,17	0,00	+0,18	0,00	—0,06	—0,12
—	19	—0,072	—0,092	—0,004	+0,042	+0,003	0,000	—0,002
—	15	—0,046	—0,066	—0,017	+0,034	+0,003	—	0,000
—	12	—0,050	—0,055	—0,023	+0,038	+0,003	0,000	0,000
—	5,5	—0,046	—0,049	—0,028	+0,039	+0,002	0,000	0,000
—	3,3	—0,049	—0,051	—0,031	+0,032	+0,003	0,000	0,000

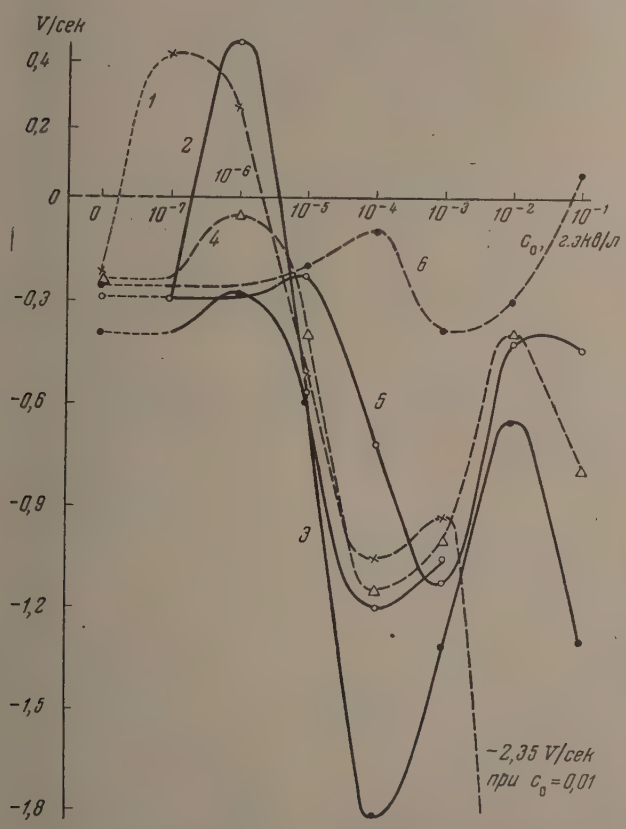


Рис. 4. Пульверизация. $p = 70$ *мм* рт. ст. *1* — триэтилдодециламмоний-бромид; *2* — тетрабутиламмоний - сульфат; *3* — тетрапропиламмоний-иодид; *4* — диметилфенилбензиламмоний-хлорид; *5* — п - толуидиний-хлорид; *6* — п-хлоранилиний-хлорид

В табл. 1 приведены данные, показывающие влияние давления распы-ивания на баллоэлектрический эффект при барботаже растворов $(C_3H_7)_4NJ$. Так как при очень малых скоростях распыливания перепад

Таблица 2

Влияние добавок KCl на баллоэлектрический эффект при распылении растворов $(C_3H_7)_4NJ$

c_0, моль/л	c_{KCl}, моль/л											
	Барботаж						Пульверизация					
	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
					$p = 235$ *мм* рт. ст.							
0	— 2,18	—1,45	—0,68	— 0,16	+ 0,23	+ 0,52	— 1,12	—0,78	— 0,35	— 0,09	+ 0,08	+ 0,12
10^{-7}	— 2,00	—	—	—	—	—	— 1,02	—	—	—	—	—
10^{-6}	+ 1,95	+0,76	+0,42	+ 0,17	+ 0,27	—	+ 0,18	— 0,10	— 0,04	— 0,03	+ 0,07	+ 0,10
10^{-5}	+ 4,78	+3,48	+2,03	+ 0,81	+ 0,28	+ 0,54	— 4,87	—2,10	+ 0,90	+ 0,32	+ 0,07	+ 0,11
10^{-4}	+ 3,70	+2,41	+1,67	+ 0,72	— 0,12	+ 0,11	— 9,56	—9,71	— 3,63	— 0,62	— 0,42	— 0,34
10^{-3}	+ 0,89	+0,51	—1,30	— 2,39	— 4,78	— 5,48	—12,3	—	—10,5	— 5,62	— 4,35	— 4,35
10^{-2}	— 6,30	—6,26	—8,20	—13,5	—17,8	—32,5	— 8,70	—8,79	—11,4	—13,0	—13,9	—20,0
10^{-1}	—34,1	—	—	—35,1	—39,4	—45,9	—24,3	—	—	—26,2	—26,3	—26,4
					$p = 140$ *мм* рт. ст.							
0	— 0,99	—0,75	—0,32	— 0,05	+ 0,08	+ 0,14	— 0,79	—0,63	— 0,27	— 0,06	+ 0,02	+ 0,02
10^{-7}	— 0,91	—	—	—	—	—	— 0,70	—	—	—	—	—
10^{-6}	+ 0,38	+0,24	+0,19	+ 0,06	+ 0,09	—	— 0,13	—0,23	— 0,06	— 0,01	+ 0,01	+ 0,01
10^{-5}	+ 1,56	+1,42	+0,90	+ 0,30	+ 0,09	+ 0,17	— 2,41	—1,03	+ 0,76	+ 0,20	+ 0,01	+ 0,00
10^{-4}	+ 1,63	+0,96	+0,45	+ 0,11	— 0,04	+ 0,05	— 4,93	— 5,39	— 1,84	— 0,30	— 0,17	— 0,18
10^{-3}	— 0,04	—0,34	—1,08	— 1,19	— 1,67	— 1,89	— 6,61	—	— 4,88	— 2,38	— 1,49	— 1,81
10^{-2}	— 2,85	— 2,91	—3,54	— 5,04	— 5,96	— 8,91	— 3,80	—3,88	— 4,98	— 4,98	— 5,05	— 7,43
10^{-1}	—10,9	—	—	—12,2	—11,8	—12,9	— 9,06	—	—	— 8,81	— 8,59	— 8,88
					$p = 70$ *мм* рт. ст.							
0	— 0,37	—0,28	—0,11	— 0,01	+ 0,02	+ 0,04	— 0,33	—0,20	— 0,10	— 0,02	0,00	— 0,01
10^{-7}	— 0,38	—	—	—	—	—	— 0,33	—	—	—	—	—
10^{-6}	— 0,09	—0,09	0,00	+ 0,01	+ 0,02	—	— 0,13	— 0,17	— 0,02	— 0,00	—0,01	— 0,01
10^{-5}	+ 0,34	+0,26	+0,20	+ 0,06	+ 0,02	+ 0,04	— 0,40	—0,15	+ 0,30	+ 0,06	+0,01	— 0,01
10^{-4}	+ 0,42	+0,23	+0,05	+ 0,02	+ 0,01	+ 0,01	— 1,60	—1,52	— 0,31	— 0,03	— 0,02	— 0,03
10^{-3}	— 0,08	—0,16	—0,33	— 0,22	— 0,26	— 0,32	— 1,25	—	— 0,11	— 0,29	—0,20	— 0,25
10^{-2}	— 0,65	—0,69	—0,79	— 0,79	— 0,76	— 1,16	— 0,57	—0,54	— 0,62	— 0,55	—0,40	— 0,90
10^{-1}	— 1,58	—	—	— 1,64	— 1,50	— 1,48	— 1,03	—	—	— 1,10	—0,87	— 0,91

вления на барботере определяется уже не скоростью распыляющего тока, а гидростатическим давлением столба жидкости в барботере, то я малых скоростей распыливания в таблице приведены не значения p, значения линейной скорости воздуха u в выходном сечении барботажной убки, вычисленные из величины объемной скорости и диаметра выход-го отверстия. При $u < 20$ *м/сек* для повышения величины отклонения ектрометра обычная барботажная трубка заменялась открытой на конце

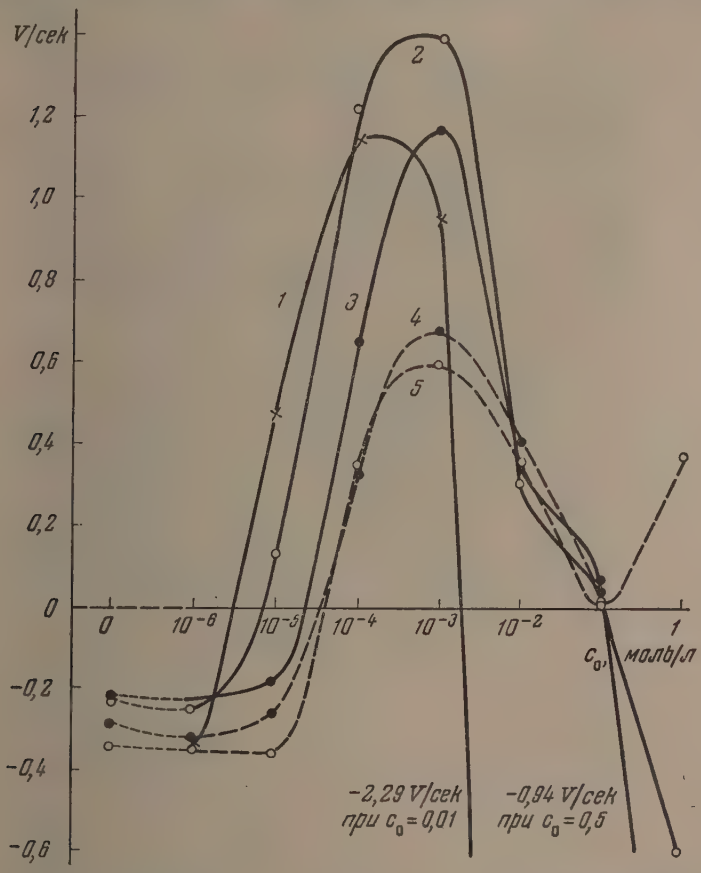


Рис. 5. Пульверизация. $p = 70$ *мм* рт. ст. *1* — 3,6-дибутилнафталинсульфокислый натрий; *2* — изобутилсернокислый калий; *3* — α-нафталинсульфокислый натрий; *4* —пикриновокислый натрий; *5* — трихлоруксуснокислый натрий

внутренним диаметром 5,8 *мм*, что позволяло получить при том же знании u большую величину объемной скорости. Для облегчения сопоставления данных, полученных с разными барботажными трубками, значения баллоэлектрического эффекта даны в табл. 1 не в вольт/сек., как обычно, в сантивольтах на 1 *см*³ воздушного потока.

Табл. 1 обнаруживает некоторые интересные закономерности.

Во-первых, для растворов низких концентраций при $u < 15$ *м/сек* величина баллоэлектрического эффекта (баллоэлектрический эффект первого рода) практически перестает зависеть от u, что особенно показательно сопоставлении с весьма резкой зависимостью в области высоких значений u. Визуально барботаж в области малых u представляет собой спокой-

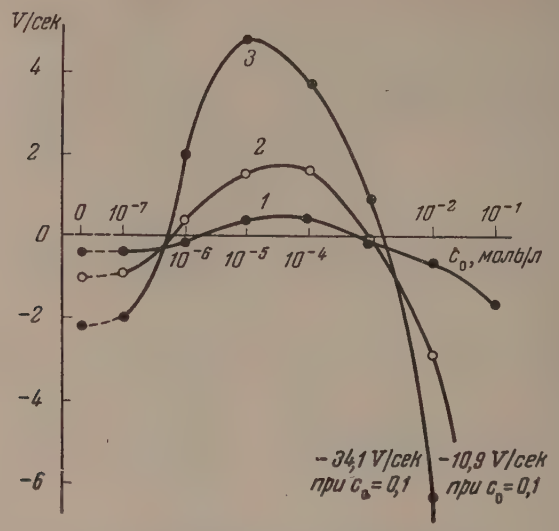


Рис. 6. Тетрапропиламмоний-иодид. Барботаж. 1—p=70 *мм*; 2—p=140 *мм*; 3—p=235 *мм* рт. ст.

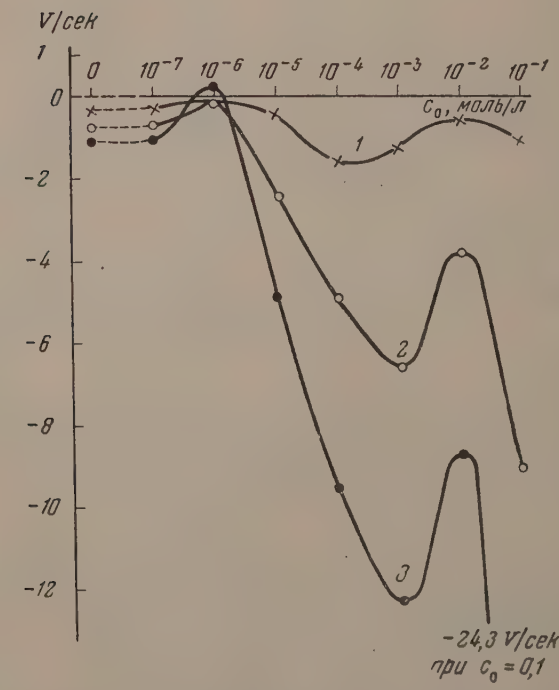


Рис. 7. Тетрапропиламмоний-иодид. Пульверизация. 1—p=70 *мм*, 2—p=140 *мм*, 3—p=235 *мм* рт. ст.

пробулькивание через жидкость крупных воздушных пузырей, в то мя как при высоких u баработаж происходит при бурном перемешива- жидкости, сопровождающемся дроблением жидких масс и ударами душной струи и жидкости о стенки сосуда. По-видимому, при низких u азование тумана происходит в основном за счет разрыва жидких обо- ек воздушных пузырей, характер образования которых не меняется зменением u, и число которых пропорционально количеству прошед- о воздуха. В условиях, когда толщина жидких оболочек меньше тол-

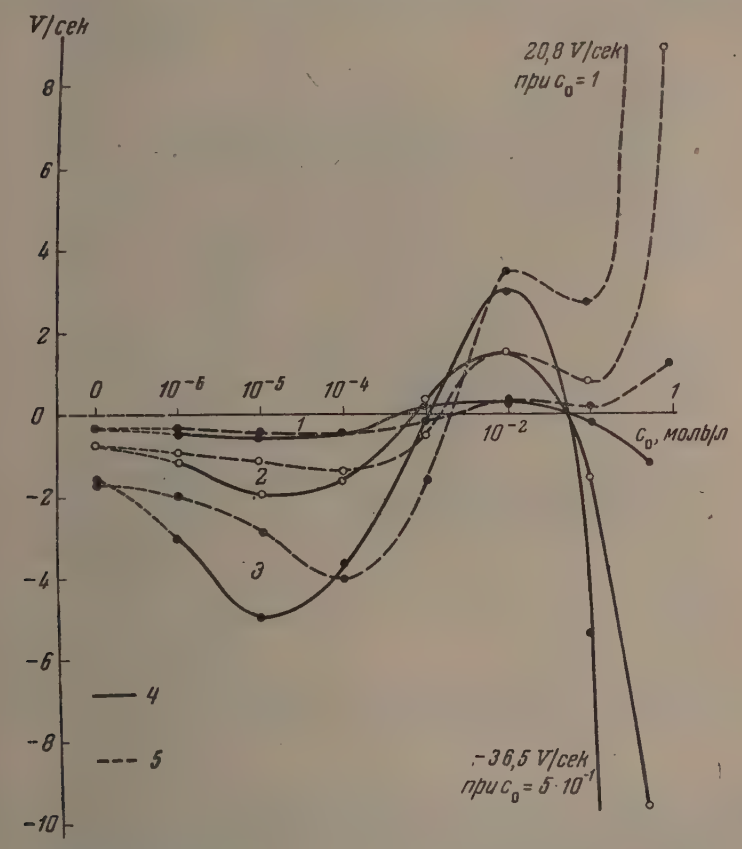


Рис. 8. Барботаж. *1*—p=70 *мм*; *2*—p=140 *мм*; *3*—p=235 *мм*; *4*—изобутилсернокислый калий; *5* — трихлоруксуснокислый натрий.

ны диффузного двойного слоя, баллоэлектрический эффект первого да, по-видимому, может определяться уносом в воздух заряда наружной ти поверхностного слоя жидкости вместе с оболочкой пузыря. Появ- ие электрического заряда в воздухе при разрыве жидких оболочек душных пузырей наблюдалось в работе М. А. Аганина [12].

Во-вторых, при малых u совершенно пропадает отрицательный балло- ктрический эффект второго рода, наблюдающийся при высоких u концентрациях раствора $\geqslant 10^{-2}$ *моль/л*. Это связано, по-видимому, ем, что при малых u значительно меньшую роль играют процессы дробле- капель и быстрого растяжения поверхности, с которыми, согласно выше- оженным представлениям связано возникновение баллоэлектри- кого эффекта второго рода.

В-третьих, данные табл. 1 показывают, что концентрация, соответствующая появлению положительного баллоэлектрического эффекта первого рода при добавлении к воде катионактивного электролита, понижается при увеличении давления распыливания. Если отрицательный знак баллоэлектрического эффекта «чистой» воды определяется анионным зарядом наружной части поверхностного слоя, то концентрация инвер-

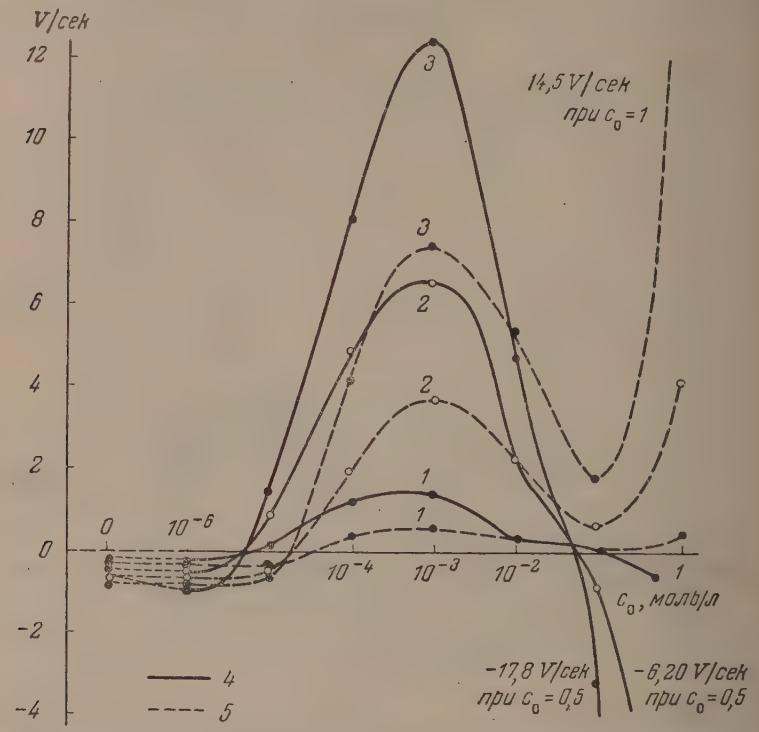


Рис. 9. Пульверизация. *1*—p=70 *мм*; *2*—p=140 *мм*; *3*—p=235 *мм* рт. ст.; *4* — изобутилсернокислый калий; *5* — трихлоруксуснокислый натрий

сии знака баллоэлектрического эффекта при добавлении катионактивного электролита должна соответствовать перезарядке поверхностного слоя. Зависимость этой концентрации от давления распыливания показывает, что характер явления связан с динамикой установления двойного слоя и не определяется полностью статическими параметрами.

Зависимость баллоэлетрического эффекта от давления распыливания при барботаже анионоактивных растворов имеет такой же характер, как и для катионактивных растворов [13].

В табл. 2 приведены результаты опытов с добавлением KCl к растворам $(C_3H_7)_4NJ$ различных концентраций при различных давлениях распыливания. Приведенные данные показывают, что при добавлении нейтрального капиллярно-неактивного неорганического электролита к растворам низкой концентрации ($c_0 = 10^{-6} \div 10^{-4}$ *моль/л*) наблюдается падение величины баллоэлектрического эффекта первого рода, которое, по-видимому, связано с уменьшением толщины диффузного двойного слоя при увеличении ионной крепости раствора. При добавлении KCl до $c_{KCl} = 10^{-1} \div 1$ *моль/л* баллоэлектрический эффект первого рода, связанный с адсорбцией капиллярно-активной органической соли, исчезает совсем, и значения баллоэлектрического эффекта совпадают с наблюдающимися в чи-

водных растворах KCl. В случае высококонцентрированных раство- органического электролита ($c_0 = 10^{-2} \div 10^{-1}$ *моль/л*) повышение ион- концентрации раствора при добавлении больших количеств KCl зывает увеличение величины баллоэлектрического эффекта второго а, что, по-видимому, связано с увеличением электропроводности рас- ра, облегчающим перераспределение зарядов под влиянием неоднород- о двойного слоя. При промежуточной концентрации раствора ($c_0 =$ 10^{-3} *моль/л*), когда в отсутствие KCl эффективности механизмов балло- ктрических эффектов первого и второго рода соизмеримы между собой,

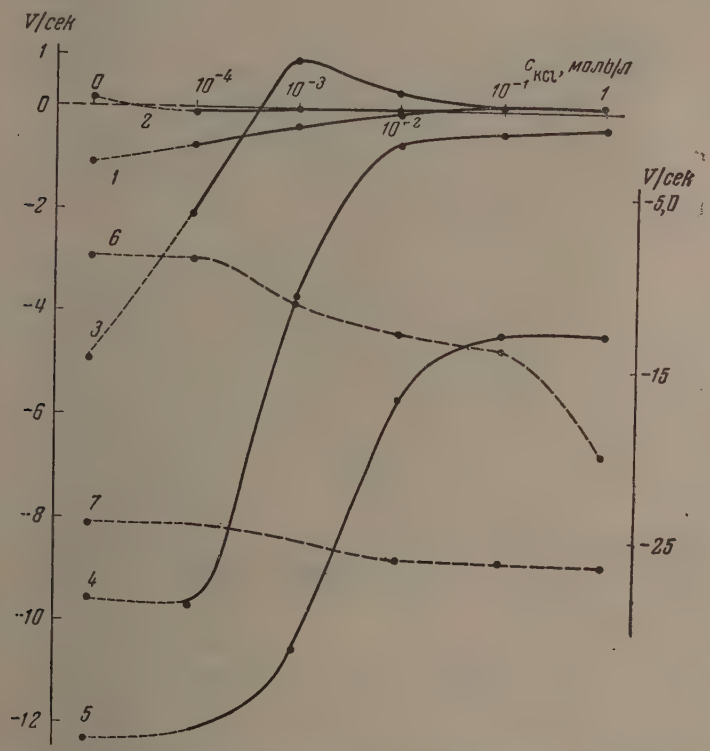


Рис. 10. Тетрапропиламмоний-иодид. Пульверизация. p=235 *мм* рт. ст. Шкала справа для пунктирных кривых. *1* — $c_0 = 0$; *2* — $c_0 = 10^{-6}$; *3* — $c_0 = 10^{-5}$; *4* — $c_0 = 10^{-4}$; *5* — $c_0 = 10^{-3}$; *6* — $c_0 = 10^{-2}$; *7* — $c_0 = 10^{-1}$ *моль/л*

авление KCl при $p = 235$ *мм* рт. ст. ведет к инверсии знака баллоэлек- ческого эффекта от соответствующего баллоэлектрическому эффекту вого рода к соответствующему баллоэлектрическому эффекту второго ро- Это можно объяснить как более резким падением величины положитель- о баллоэлектрического эффекта первого рода по сравнению с падением ичины отрицательного баллоэлектрического эффекта второго рода чение ионного скачка потенциала уменьшается с увеличением ионной пости раствора), так и возрастанием величины баллоэлектрического екта второго рода при увеличении электропроводности раствора. Воз- но, что помимо изменения ионной крепости раствора добавление KCl зывает также какое-то иное, более специфическое влияние на балло- ктрический эффект, так как в некоторых опытах табл. 2 наблюдается льно значительное изменение величины баллоэлектрического эффе-

кта под влиянием концентраций KCl, которые на порядок меньше, чем концентрация органических ионов в исходном растворе, а добавление эквивалентного количества KCl в опытах при $c_0 = 10^{-3}$ *моль/л* и $p = 235$ *мм* рт. ст. приводит даже к перемене знака баллоэлектрического эффекта.

На рис. 3 показано действие добавок KCl на баллоэлектрический эффект при барботаже анионактивного раствора. Характер влияния KCl на баллоэлектрический эффект в основном тот же, что и в предыдущем случае (табл. 2), если учесть соответствующие различия в знаках. Для раствора с $c_0 = 10^{-2}$ *моль/л* падение величины положительного баллоэлектрического эффекта второго рода при добавлении KCl связано, повидимому, с уменьшением величины ионного скачка потенциала при увеличении ионной крепости раствора. Появление отрицательного баллоэлектрического эффекта при самых высоких концентрациях KCl в этом случае, возможно, объясняется тем, что при сильном падении отрицательного ионного скачка потенциала начинает доминировать положительный дипольный скачок. Эта же причина может играть роль и в возрастании отрицательного баллоэлектрического эффекта второго рода при добавлении KCl в случае $c_0 = 10^{-1}$ *моль/л*.

Баллоэлектрический эффект при пульверизации. Опыты по пульверизации проводились одновременно с опытами по барботажу с растворами того же приготовления. Для растворов капиллярно-активных органических электролитов характер баллоэлектрического эффекта при пульверизации довольно существенно отличается от наблюдаемого при барботаже. На рис. 4 и 5 представлены результаты для пульверизации катионактивных и анионактивных растворов. Рис. 4 показывает, что при $p = 70$ *мм* рт. ст. баллоэлектрический эффект первого рода проявляется в виде положительной электризации только для двух исследованных соединений с наиболее сильно адсорбирующимися катионами, причем концентрация перехода от положительного баллоэлектрического эффекта первого рода к отрицательному баллоэлектрическому эффекту второго рода здесь оказывается в 10^2 — 10^3 раз ниже, чем при барботаже. В остальных случаях баллоэлектрический эффект первого рода проявляется только в виде минимума отрицательной электризации при низких концентрациях раствора. Получается впечатление, что при пульверизации растворов капиллярно-активных органических электролитов относительная роль баллоэлектрического эффекта первого рода по сравнению с баллоэлектрическим эффектом второго рода значительно слабее, чем при барботаже. Благодаря этому интервал концентраций, в котором проявляется положительный баллоэлектрический эффект первого рода при пульверизации, либо значительно уже, чем при барботаже, либо сужается настолько, что обе области отрицательной электризации («чистой» воды и баллоэлектрического эффекта второго рода) перекрывают друг друга, и баллоэлектрический эффект первого рода проявляется только в виде минимума отрицательной электризации. По той же причине отрицательный баллоэлектрический эффект первого рода практически вовсе не проявляется при пульверизации анионактивных растворов при $p = 70$ *мм* рт. ст., как это видно из рис. 5. Здесь сказывается как более слабое проявление баллоэлектрического эффекта первого рода при пульверизации по сравнению с барботажем, так и более слабое проявление баллоэлектрического эффекта первого рода у анионактивных растворов по сравнению с катионактивными. Положительный баллоэлектрический эффект второго рода появляется для анионактивных растворов при концентрациях, которые также в большинстве случаев в 10^2 раз ниже, чем при барботаже. Возможно, что более слабое проявление баллоэлектрического эффекта первого рода при пульверизации, по сравнению с барботажем связано с отсутствием при пульверизации процесса образования и разрушения тонких жидких оболочек воздушных пузырей.

Баллоэлектрический эффект второго рода, наблюдаемый при пульверизации катионактивных растворов, отличается от наблюдаемого при барботаже, помимо того, что он начинает проявляться при более низких концентрациях, также появлением минимума отрицательной электризации в области концентраций 10^{-3} — 10^{-1} *моль/л* для растворов, характеризующихся совпадением знаков ионной и дипольной составляющей поверхностного скачка потенциала. Аналогичный минимум наблюдается и для анионактивных растворов этого типа, но для них подобный же минимум обнаруживается и при барботаже. Возможно, что появление этого минимума

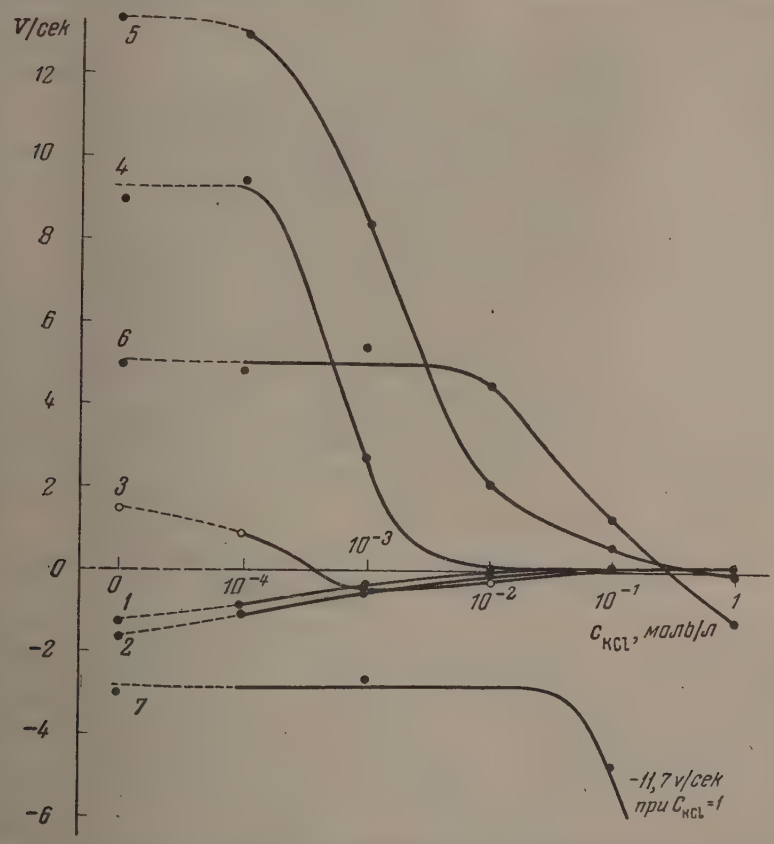


Рис. 11. Изобутилсернокислый калий. Пульверизация. p=235 *мм* рт. ст. *1* — $c_0 = 0$; *2* — $c_0 = 10^{-6}$; *3* — $c_0 = 10^{-5}$; *4* — $c_0 = 10^{-4}$; *5* — $c_0 = 10^{-3}$; *6* — $c_0 = 10^{-2}$; *7* — $c_0 = 10^{-1}$ *моль/л*

указывает на различие в эффективности действия ионной и дипольной составляющей суммарного скачка потенциала при баллоэлектрических явлениях.

На рис. 6—9 дано сопоставление результатов при пульверизации и барботаже катионактивных и анионактивных растворов при разных давлениях распыливания. При повышении давления распыливания баллоэлектрический эффект первого рода при пульверизации, так же как и при барботаже, проявляется более резко. Для раствора $(C_3H_7)_4NJ$, например, при повышении p до 235 *мм* рт. ст. баллоэлектрический эффект первого рода начинает проявляться уже не в виде минимума отрицательной электризации, а в виде положительного баллоэлектрического эффекта (рис. 7). Опыты по пульверизации нельзя было распространить на область очень

малых давлений распыливания, так как при уменьшении p примерно до 40 *мм* рт. ст. процесс распыления внезапно полностью прекращался.

На рис. 10 и 11 представлено влияние добавок KCl на баллоэлектрический эффект при пульверизации растворов капиллярно-активных органических электролитов. Оно также имеет характерные особенности, не наблюдаемые при барботаже. При самых низких концентрациях ($c_0 = 10^{-6}$ *моль/л*) добавление KCl действует, как и при барботаже, в направлении понижения баллоэлектрического эффекта первого рода. Однако при $c_0 = 10^{-5}$ *моль/л* добавление KCl приводит и в случае катионактивного и в случае анионактивного раствора к инверсии знака баллоэлектрического эффекта, которой трудно дать разумное объяснение, не расширяя рамок вышеизложенных представлений. При $c_0 = 10^{-4} - 10^{-3}$ *моль/л* в обоих случаях наблюдается монотонное падение баллоэлектрического эффекта второго рода, которое, по-видимому, следует связывать с падением величины ионного скачка потенциала при увеличении ионной крепости раствора. При $c_0 = 10^{-2} - 10^{-1}$ *моль/л* зависимость баллоэлектрического эффекта от концентрации KCl имеет такой же характер, как и при барботаже. Данные для $(C_3H_7)_4NJ$ при различных давлениях распыливания приведены в табл. 2.

Следует полагать, что явления, связанные с адсорбцией капиллярно-активных органических ионов на границе раствор — стекло, вряд ли могли играть существенную роль в вышеописанных опытах. Для растворов хлористого тетрабутиламмония [9] и изобутилнафталинсульфокислого натрия [14] было показано, что дзета-потенциал на границе раствор — стекло почти не отличается от такового для растворов KCl. Аналогичный результат мы получили и для раствора изобутилсернокислого калия. Таким образом для подавляющего большинства исследованных растворов заметной специфической адсорбции соли на границе раствор — стекло не происходит. Наоборот, для растворов триэтилдодециламмонийбромида мы обнаружили значительную адсорбцию соли на стекле [13].

БАЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

На рис. 12 и 13 приведены данные по баллоэлектрическому эффекту при распылении растворов этилового эфира и н-бутилового спирта в зависимости от концентрации раствора и давления распыливания. Рисунки показывают, что результаты для барботажа и пульверизации имеют для этих систем практически одинаковый характер. При добавлении органического вещества отрицательное значение баллоэлектрического эффекта воды сильно растет. При концентрации около $c_0 = 10^{-1}$ *моль/л* величина баллоэлектрического эффекта проходит через максимум. В опытах Христиансена [5] для исследованных им растворов неэлектролитов также наблюдалось отрицательное значение баллоэлектрического эффекта, превосходящее значение баллоэлектрического эффекта чистой воды, а для растворов спиртов наблюдалось также прохождение баллоэлектрического эффекта через максимум при увеличении концентрации раствора.

При распылении растворов эфира наблюдается быстрое понижение величины баллоэлектрического эффекта в процессе распыления, связанное с улетучиванием эфира из раствора при пропускании воздуха. Это показывает, что наблюдаемый баллоэлектрический эффект не связан с влиянием каких-либо ионизированных примесей, а обязан присутствию именно молекул органического неэлектролита. Увеличение отрицательного баллоэлектрического эффекта при добавлении органического неэлектролита, по-видимому, невозможно объяснить воздействием на самый процесс распыления благодаря, например, понижению поверхностного натяжения раствора, так как заметный рост баллоэлектрического эффекта наблюдается при таких концентрациях, когда понижение поверхностного натяжения очень мало.

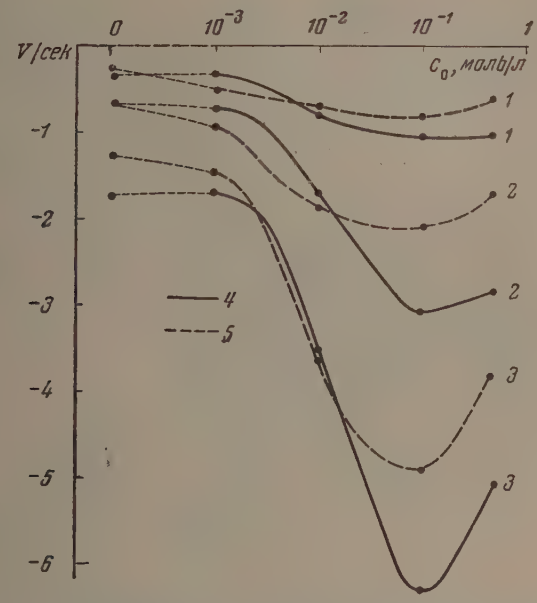


Рис. 12. Барботаж. *1*—p=70 *мм*; *2*—p=140 *мм*; *3*—p=235 *мм* рт. ст.; *4* — этиловый эфир; *5* — н-бутиловый спирт

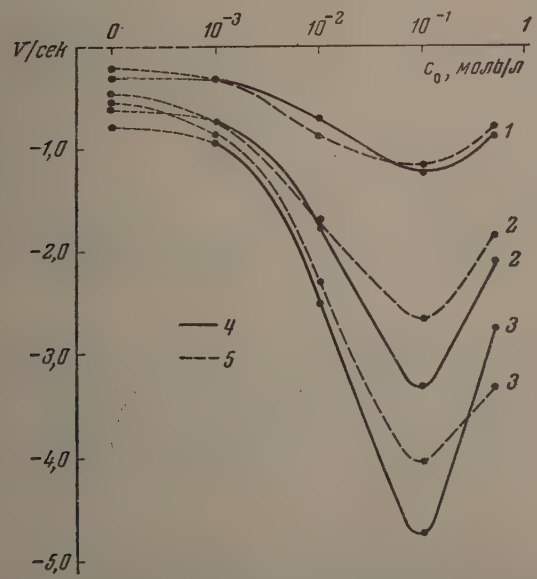


Рис. 13. Пульверизация. *1*—p=70 *мм*; *2*—p=140 *мм*; *3*—p=235 *мм* рт. ст.; *4* — этиловый эфир; *5* — н-бутиловый спирт

Увеличение отрицательного баллоэлектрического эффекта при добавлении органического неэлектролита можно объяснять проявлением отрицательного баллоэлектрического эффекта второго рода, определяющегося положительным скачком потенциала, возникающим при адсорбции на границе раствор—воздух соответствующих органических молекул *, несмотря на то, что электропроводность этих растворов очень мала. Если это так, то добавление KCl к раствору должно приводить к дальнейшему росту отрицательного баллоэлектрического эффекта. На рис. 14 приведены

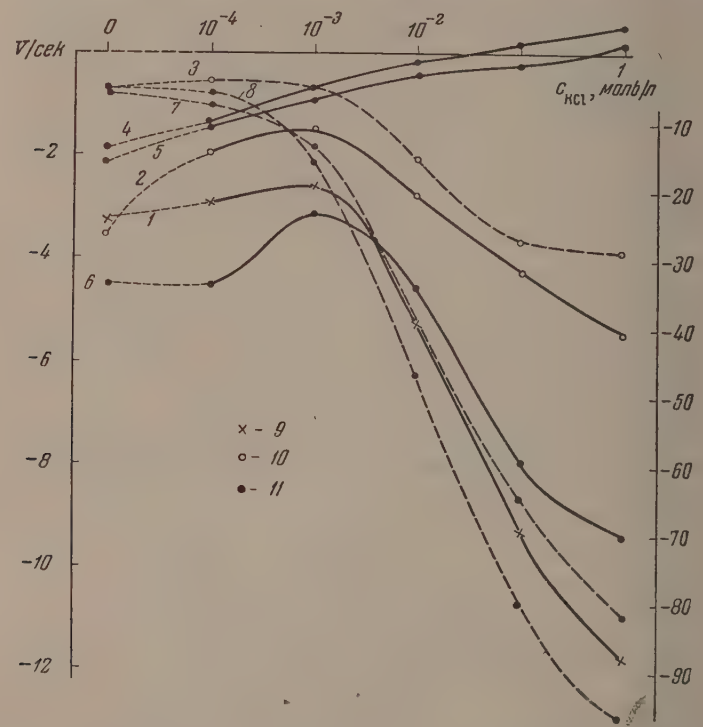


Рис. 14. Барботаж. p=235 *мм* рт. ст.; *1* — c_0=5.10^{-2}; *2* — c_0=10^{-2}; *3* — c_0 = 10^{-1}; *4*—c_0 = 0; *5* — c_0 = 10^{-3}; *6* — c_0=10^{-2} *моль/л*; *7* — c_0=10^{-1}; 8—c_0=5.10^{-1}; 9—хинон; *10* — этиловый эфир; *11*—н-бутиловый спирт. (Шкала справа для пунктирных кривых)

результаты соответствующих опытов для барботажа (данные для пульверизации имеют в основном такой же характер [13]). Результаты показывают, что при $c_0 \geqslant 10^{-1}$ *моль/л* (высокие значения поверхностного скачка потенциала) действительно наблюдается монотонный и сильный рост отрицательного баллоэлектрического эффекта с увеличением концентрации KCl. Однако при более низких c_0 при небольших добавках KCl наблюдается сперва снижение электризации, так что значение баллоэлектрического эффекта при увеличении ионной концентрации проходит через минимум. Это снижение электризации, вероятно, следует связывать с явлением снижения баллоэлектрического эффекта чистой воды при добавлении KCl. Такое заключение подтверждается данными опытов для раствора н-бутилового спирта при c_0 = 10^{-3} *моль/л*, в которых ход изме-

* Данные о поверхностных скачках потенциала для растворов соединений, исследованных в этом разделе, см. в работах [7, 8, 15].

ления баллоэлектрического эффекта с концентрацией KCl повторяет наблюдающийся для чистой воды ($c_0 = 0$), хотя значения баллоэлектрического эффекта в присутствии спирта более отрицательны. Эти результаты указывают, что рост отрицательного баллоэлектрического эффекта при добавлении к чистой воде органического неэлектролита при недостаточно высоких значениях поверхностного скачка потенциала не может быть объяснен баллоэлектрическим эффектом второго рода, определяющимся адсорбцией органической добавки. Возможно, что здесь имеет место прямое усиление механизма, обуславливающего баллоэлектрический эффект «чистой» воды, связанное с влиянием растворенного вещества на поверхностный слой, природу которого уточнить пока трудно.

Для решения вопроса о роли поверхностного скачка потенциала при баллоэлектрическом эффекте чисто водных растворов органических неэлектролитов весьма существенное значение имело бы исследование растворов неэлектролитов с отрицательным поверхностным скачком потенциала. Из исследованных в этом отношении растворов типичных неэлектролитов наиболее высокое отрицательное значение наблюдается у растворов хлороформа * (— 47 mV при $c_0 = 7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*). Опыты показали, что добавление хлороформа до $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* при барботаже практически не изменяет величины отрицательного баллоэлектрического эффекта чистой воды, а при пульверизации приводит даже к небольшому его увеличению (от —0,75 до —1,02 V/сек. при $p = 235$ *мм* рт. ст.). Однако значения поверхностного скачка потенциала у растворов хлороформа, по-видимому, слишком малы для возможности проявления баллоэлектрического эффекта второго рода. Действительно, добавление $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* хлороформа к 1-молльному раствору KCl в воде при барботаже не вызывает изменения величины баллоэлектрического эффекта, а при пульверизации только незначительно увеличивает положительную электризацию (от +0,12 до +0,28 V/сек. при $p = 235$ *мм* рт. ст.).

Следует отметить, что величина скачка потенциала (чисто дипольного происхождения), соответствующая началу проявления баллоэлектрического эффекта второго рода при распылении растворов органических неэлектролитов с концентрацией неорганических ионов $\leqslant 10^{-4}$ *моль/л*, достигает порядка 100 mV, в то время как в случае пульверизации растворов органических электролитов те изменения характера баллоэлектрического эффекта с концентрацией, которые в предыдущем разделе были приписаны проявлению баллоэлектрического эффекта второго рода, наступают при концентрациях капиллярно-активного электролита порядка 10^{-5} *моль/л*, при которых величина скачка потенциала (чисто ионного происхождения) намного меньше.

Снижение величины баллоэлектрического эффекта для чистых растворов неэлектролита при $c_0 > 0{,}1$ *моль/л* (рис. 12 и 13) в рамках вышеизложенных представлений о механизме баллоэлектрического эффекта второго рода можно объяснить увеличением скорости релаксации скачка потенциала на свежеобразованной поверхности при увеличении концентрации капиллярно-активного вещества в условиях, когда на равновесной поверхности имеет место адсорбционное насыщение.

---

* Растворы хлоральгидрата (константа ионизации $K = 1 \cdot 10^{-11}$) при $c_0 = 0{,}42$ *моль/л* дают значение поверхностного скачка потенциала — 286 mV[7]. Добавление к воде хлоральгидрата до $c_0 = 0{,}4$ *моль/л* вызывало увеличение отрицательного баллоэлектрического эффекта для барботажа от — 0,29 до — 1,49 V/сек., а для пульверизации от — 0,30 до — 1,90V/сек. при $p = 70$ *мм* рт. ст. Однако в этом случае не исключено влияние продуктов диссоциации, рассмотренное в следующем разделе. При добавлении 0,1 *моль/л* KCl к раствору хлоральгидрата с $c_0 = 0{,}4$ *моль/л* значение баллоэлектрического эффекта изменяется при барботаже до +1,53V/сек., а при пульверизации до + 0,86V/сек. (при $p = 70$ *мм* рт. ст.).

БАЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В качестве слабых электролитов, дающих положительный скачок потенциала на поверхности воды, были взяты: основание п-толуидин ($K = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$) и как кислота п-крезол ($K = 6{,}7 \cdot 10^{-11}$), а в качестве слабых электролитов, дающих отрицательный скачок потенциала, осно-

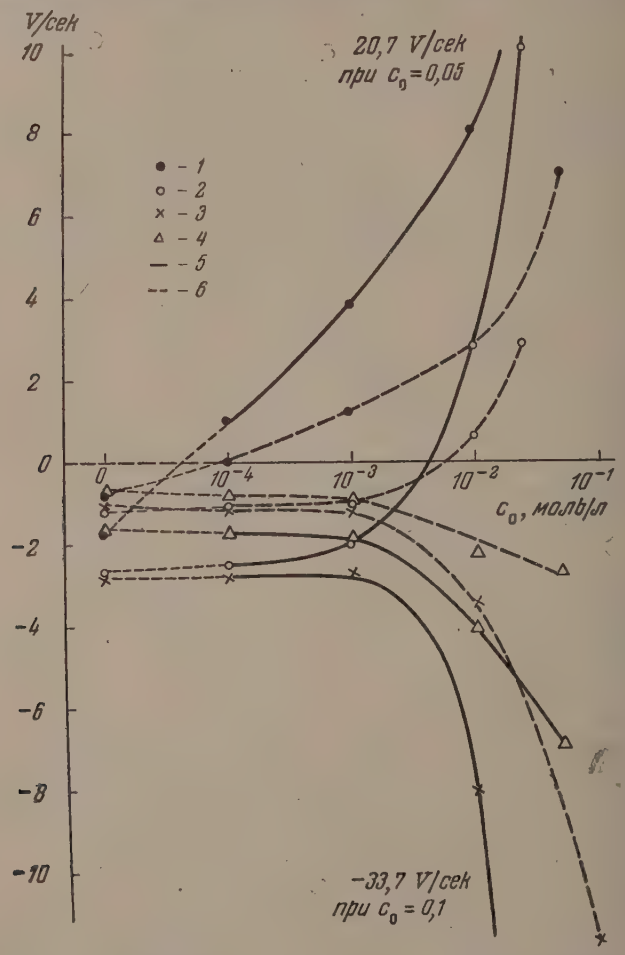


Рис. 15. Барботаж. *1* — п-толуидин; *2* — п-хлоранилин; *3* — п-крезол; *4* — п-нитрофенол; *5* — $p = 235$ *мм* рт. ст.; *6* — $p = 140$ *мм* рт. ст.

вание п-хлоранилин ($K = 8{,}4 \cdot 10^{-11}$) и как кислота п-нитрофенол $K = 7 \cdot 10^{-8}$).

Зависимость баллоэлектрического эффекта от концентрации растворов, давления и способа распыливания представлена на рис. 15 и 16. Результаты показывают, что растворы слабых оснований при повышении концентрации начинают обнаруживать положительный баллоэлектрический эффект, а растворы слабых кислот — усиление отрицательного баллоэлектрического эффекта, независимо от знака скачка потенциала. Как показано в [3], эта же закономерность обнаруживается и в опытах Христиансена. Таким образом, для указанных растворов проявляется баллоэлектриче-

ий эффект первого рода, знак которого совпадает со знаком капиллярно-
тивного органического иона, образующегося в результате диссоциации
ответствующего соединения. Следует отметить, однако, что эта трак-
вка для случая слабых кислот менее однозначна, чем для случая сла-
х оснований, так как, как было показано в предыдущем разделе, капил-
рно-активные органические неэлектролиты также вызывают увели-
ние отрицательного баллоэлектрического эффекта, которое интерпре-
ровалось там, как усиление баллоэлектрического эффекта чистой воды.

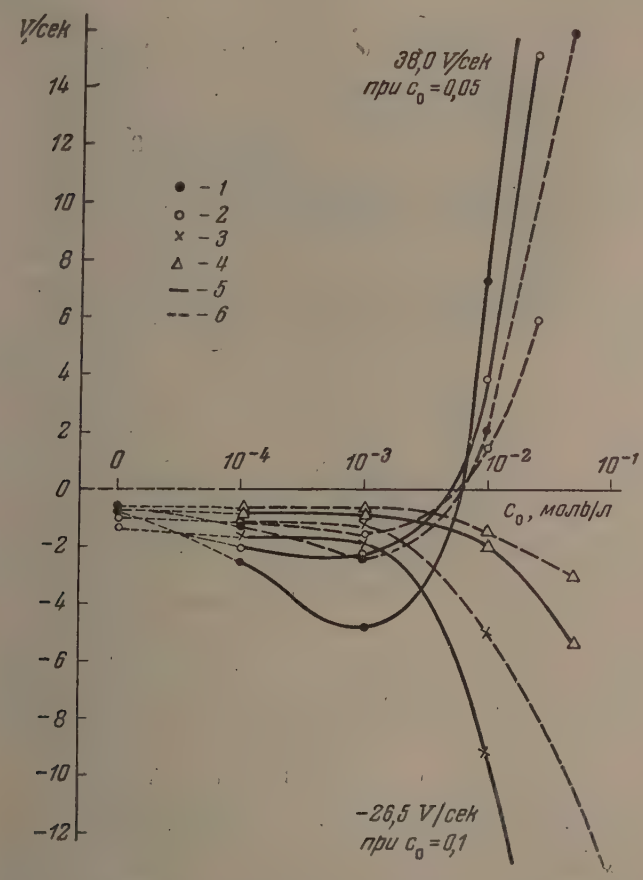


Рис. 16. Пульверизация. *1* — п-толуидин; *2* — п-хлоранилин; *3* — п-крезол; *4* — п-нитрофенол; *5* — $p = 235$ *мм* рт. ст.; *6* — $p = 140$ *мм* рт. ст.

роме того, если для толуидина и хлоранилина появление положитель-
ой электризации соответствует концентрации органических ионов по-
ядка 10^{-5} *моль/л*, т. е. примерно той величине, при которой наблюдался
аллоэлектрический эффект в опытах с катионактивными растворами, то
ля крезола, например, начало заметного усиления отрицательного балло-
лектрического эффекта соответствует значительно меньшей концентрации
рганического аниона, порядка 10^{-7} *моль/л* (здесь, как и далее, концент-
ации органических ионов вычислены для растворов, находящихся в рав-
овесии с углекислотой воздуха).

В табл. 3 сопоставлено действие добавок неорганических кислоты,
елочи и соли на баллоэлектрический эффект изученных растворов.

Добавление небольших количеств щелочи к растворам слабых оснований благодаря уменьшению степени диссоциации совершенно подавляет положительный баллоэлектрический эффект первого рода (вторичное появление положительного баллоэлектрического эффекта при дальнейшем возрастании концентрации щелочи в случае хлоранилина связано с появлением баллоэлектрического эффекта второго рода, как показывает сопоставление с действием KCl). Добавление же небольших количеств кислоты к этим растворам не увеличивает положительный баллоэлектрический эффект первого рода, однако нетрудно видеть, что небольшие добавки кислоты значительно менее резко меняют концентрацию капиллярно-активных ионов, чем эквивалентные добавки щелочи. Для 10^{-2} *M* раствора п-толуидина и $2 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора п-хлоранилина концентрация органического катиона при добавлении 10^{-4} *моль/л* HCl должна повыситься с $8 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* только до 10^{-4} *моль/л*, в то время как при добавлении 10^{-4} *моль/л* KOH она понижается до $1 \cdot 10^{-7}$ и $8 \cdot 10^{-9}$ *моль/л*. Кроме того, происходящее при добавлении неорганического электролита увеличение ионной крепости раствора действует также в сторону ослабления баллоэлектрического эффекта первого рода.

Таблица 3

Влияние неорганических электролитов на баллоэлектрический эффект при распылении растворов слабых органических электролитов; *p*=70 *мм* рт. ст.

Раствор	Неорганический электролит	$c_э$, *моль/л*									
		Барботаж					Пульверизация				
		0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
п-Толуидин $1 \cdot 10^{-2}$ *M*	HCl	+0,33	+0,37	+0,12	−0,20	−0,08	+0,63	+0,11	−0,87	−0,34	−0,04
	KCl	+0,37	+0,34	+0,19	−0,42	−0,52	+0,68	+0,28	−0,20	−1,00	−0,97
	KOH	+0,37	−0,03	−0,32	−0,50	−0,54	+0,69	−0,70	−0,95	−1,01	−0,96
п-Хлоранилин $2 \cdot 10^{-2}$ *M*	HCl	+0,50	+0,54	+0,56	−0,06	−0,06	+1,02	+0,53	+0,07	+0,17	−0,02
	KCl	+0,47	+0,53	+0,84	+1,30	+1,34	+1,04	+0,67	+1,27	+1,66	+1,76
	KOH	+0,49	−0,20	+0,46	+1,32	+1,24	+0,89	−0,24	+0,95	+1,60	+1,45
п-Крезол $3 \cdot 10^{-2}$ *M*	HCl	−1,44	−1,15	−1,08	−1,58	−1,88	−3,36	−1,68	−1,54	−2,16	−2,10
	KCl	−1,44	−1,00	−1,02	−1,67	−2,20	−3,18	−1,95	−1,69	−2,30	−2,35
	KOH	−1,54	−1,23	−1,29	−1,31	+0,07	−3,28	−2,20	−1,83	−2,11	+0,01
п-Нитрофенол $1,5 \cdot 10^{-2}$ *M*	HCl	−0,60	−0,25	−0,12	+0,18	+0,18	−0,60	−0,10	+0,24	+0,30	+0,27
	KCl	−0,66	−0,43	−0,04	+0,26	+0,33	−0,67	−0,32	+0,11	+0,32	+0,36
	KOH	−0,61	−0,62	−0,19	+0,18	+0,01	−0,63	−0,52	+0,05	+0,24	+0,01

Для растворов слабых кислот: $3 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора п-крезола и $1,5 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора п-нитрофенола концентрация органических анионов при добавлении 10^{-4} *моль/л* HCl должна понизиться с $7 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* до $2 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, а при добавлении 10^{-4} *моль/л* KOH должна повыситься до 10^{-4} *моль/л*. Табл. 3 показывает, что для нитрофенола добавление HCl действительно сильнее понижает отрицательный баллоэлектрический эффект, чем добавление KCl, а добавление KOH понижает его менее сильно, чем добавление KCl. Для крезола же, у которого *K* в 10^3 раз меньше, в случае барботажа вовсе не наблюдается различий в действии HCl и KOH, а в случае пульверизации различия в действии HCl, KCl и KOH крайне малы и почти не превосходят точности воспроизводимости экспериментов *.

Опыты табл. 3 показывают, что в случае растворов слабых электролитов существенное влияние на характер баллоэлектрического эффекта

* Следует отметить, что в опытах Христиансена [5б] ожидаемые различия в действии добавок кислоты и щелочи наблюдались для растворов диоксибензолов с *K* между $1 \cdot 10^{-10}$ и $4 \cdot 10^{-11}$.

жет оказывать величина pH раствора. Повидимому, этим обстоятель-
зом должно быть объяснено упомянутое в работе Христиансена [5б]
ияние кипячения на знак баллоэлектрического эффекта растворов
илина. Мы проверили влияние кипячения на баллоэлектрический
фект при пульверизации 10^{-2} *M* раствора п-толуидина и обнаружили
добное же явление. Нормально подобный раствор при распылении дает

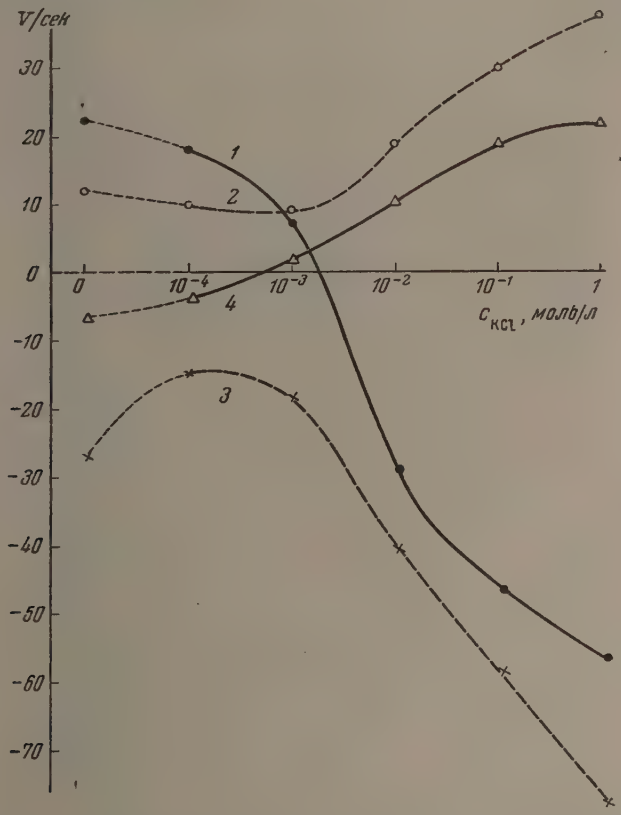


Рис. 17. Барботаж. $p = 235$ *мм* рт. ст. *1* — п-толуидин, c_0=0,05 *м/л*, *2*—п-хлоранилин, c_0=0,025 *моль/л*, *3*—п-крезол, c_0=0,05 *моль/л*; *4* — п-нитрофенол, c_0= 0,05 *моль/л*

ложительный баллоэлектрический эффект (рис. 16). Если прокипя-
ть его в течение 30 мин. с обратным холодильником, то непосредственно
сле быстрого охлаждения обнаруживается баллоэлектрический эффект
рицательного знака. Положительный баллоэлектрический эффект
вращается после нескольких распылений или после непродолжитель-
го стояния раствора на воздухе. При хранении прокипяченного рас-
ора без доступа воздуха отрицательный знак баллоэлектрического эффекта
траняется и после 2 суток стояния, но быстро сменяется на положи-
льный после допуска воздуха. Измерения при помощи стеклянного
ектрода показали, что значения pH, составлявшие для 10^{-2} *M* раствора
олуидина до кипячения обычно от 6,9 до 7,5, в зависимости от ка-
ства исходной воды, после кипячения благодаря удалению углекисло-
повышались до 8,0. Это соответствует уменьшению концентрации
луидиний-иона в 3—10 раз, что, повидимому, и является причиной
менения знака баллоэлектрического эффекта.

На рис. 17 приведены результаты опытов по влиянию добавок KCl на баллоэлектрический эффект при барботаже растворов слабых органических электролитов при $p = 235$ *мм*·рт. ст. Данные при пульверизации имеют в существенных чертах такой же характер [13]. Рис. 17 показывает, что при высоких концентрациях KCl обнаруживается баллоэлектрический эффект второго рода, знак которого обратен знаку скачка потенциала в адсорбционном двойном слое *. В случае систем, для которых знак баллоэлектрического эффекта не меняется при повышении концентрации ионов в растворе, при небольших добавках KCl наблюдается прохождение величины баллоэлектрического эффекта через минимум. Первоначальное снижение этой величины при добавлении KCl здесь может быть объяснено уменьшением величины баллоэлектрического эффекта первого рода при увеличении ионной крепости раствора. Для п-крезола такая трактовка менее однозначна, так как, как показано в предыдущем разделе, аналогичный минимум отрицательной электризации наблюдается и в случае растворов типичных неэлектролитов, не содержащих органических ионов.

Из данных табл. 3 видно, что добавление больших количеств щелочи к растворам слабых оснований и добавление больших количеств неорганической кислоты к растворам слабых органических кислот действуют примерно так же, как добавление KCl. Добавление же неорганической кислоты к растворам органических оснований или щелочи к растворам органических кислот до эквивалентности вызывает резкое падение величины баллоэлектрического эффекта второго рода, которое связано с тем, что образующиеся хорошо диссоциированные соли адсорбируются на границе раствор—воздух значительно хуже, чем молекулы соответствующих недиссоциированных кислот или оснований. Знак баллоэлектрического эффекта второго рода в присутствии избытка щелочи или неорганической кислоты определяется знаком ионного скачка потенциала в слое адсорбированной органической соли.

Хотя совокупность полученных результатов показывает, повидимому, довольно определенно, по крайней мере для растворов слабых оснований, что баллоэлектрический эффект чистых концентрированных растворов является баллоэлектрическим эффектом первого рода, вызванным образованием продуктов диссоциации, тем не менее некоторые сопоставления показывают, что величина баллоэлектрического эффекта при этом не определяется однозначно концентрацией капиллярно-активных ионов. Это видно, например, из сопоставления значений баллоэлектрического эффекта для растворов слабых оснований и их солей. Для барботажа при $p = 70$ *мм* рт. ст. максимальное значение положительного баллоэлектрического эффекта первого рода (рис. 1) составляло для п-толуидиний-хлорида +0,26 V/сек. при $c_0 = 10^{-4}$ *моль/л* (степень гидролиза 25%), а для п-толуидина значение положительного баллоэлектрического эффекта при максимальной концентрации составляло +1,34 V/сек. Соответствующие значения для п-хлоранилиний-хлорида и п-хлоранилина составляют + 0,14 V/сек. (степень гидролиза при $c_0 = 10^{-4}$ *моль/л* равна 66%) и +0,47 V/сек. При пульверизации растворы п-толуидиний-хлорида и п-хлоранилиний-хлорида не дают ни при каких концентрациях положительной электризации, вместо которой в области самых малых концентраций появляется только минимум отрицательной электризации. при повышении же концентрации наблюдается рост отрицательной электризации (рис. 4). Растворы соответствующих оснований в этих условиях при низких концентрациях также обнаруживают рост отрицательной электризации с концентрацией раствора (рис. 16), но при дальнейшем повышении концентрации появляется значительная положительная электризация, причем характер явления мало отличается для пульвери-

* Значения поверхностных скачков потенциала для растворов разных концентраций приведены в [8].

ии и для барботажа. Таким образом создается впечатление, что при-
ствие недиссоциированных молекул органических оснований некоторым
разом способствует проявлению баллоэлектрического эффекта первого
да, обусловленного наличием продуктов диссоциации. Это подтвер-
дается также сопоставлением значений баллоэлектрического эффекта для
творов п-толуидина различных концентраций, в которых концен-
ция капиллярно-активного катиона путем регулирования pH доводилась
одинаковой величины [13]. При практически одинаковых значениях
нцентрации капиллярно-активного иона положительная электризация
ко увеличивалась с увеличением брутто-концентрации раствора.
рода этого явления пока совершенно неясна.

ЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ГЛИЦЕРИНО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При работе с водными растворами измерение величины и зарядов
дельных распыленных капель, благодаря легкой испаряемости по-
дних, представляет собой чрезвычайно трудную задачу. В связи с этим
и измерения зарядов отдельных капель вместо чисто водных растворов
ли применены растворы органических соединений в глицерино-водной
еси (75% по весу глицерина). Эффект испарения для такой смеси в воз-
ке обычной влажности очень невелик [2]. Электрометрическое исследо-
ние баллоэлектрического эффекта при распылении этих растворов [13]
казало, что ни для растворов сильных органических электролитов,
для растворов слабых органических электролитов, ни при барботаже,
при пульверизации не наблюдается проявления баллоэлектрического
фекта первого рода, знак которого определяется знаком заряда капил-
рно-активного иона. Весьма вероятно, что причиной отсутствия балло-
ектрического эффекта первого рода в этих условиях является повышен-
я вязкость глицерино-водных растворов, затрудняющая отделение
нь тонких поверхностных слоев жидкости в процессе распыления.
оборот, баллоэлектрический эффект второго рода для глицерино-
ных растворов имеет точно такой же характер, как и для чисто водных
творов. Это подтверждается измерениями зарядов отдельных капель,
роводившимися по методике, применявшейся в прежних работах [1 ,2].
абл. 4 приведены некоторые результаты этих измерений, относящихся
ульверизации при $p=120—150$ *мм* рт. ст. и при 20° С (краткое сообщение о них было сделано [3]). В таблице приведено распределение частиц по знаку заряда и значения среднего абсолютного заряда $|\bar{e}|$ и средне-
о арфиметического заряда $\bar{e}$ (в элементарных единицах) для самых
ких и самых крупных измерявшихся частиц. В двух последних столб-
х таблицы даны значения q_1 — вероятности при данном числе измерен-
х частиц m получить избыток частиц одного знака больше найденного
счет случайных статистических отклонений, если зарядка в действи-
льности симметрична, и q_2 — вероятность при данном m и данном $|\bar{e}|$
учить $\bar{e}$ больше найденного за счет случайных отклонений, если за-
дка в действительности симметрична. Большие значения q указывают,
степень несимметричности зарядки меньше, чем возможные в данных
ловиях случайные отклонения от симметричности.

Данные таблицы показывают, что для чистой 75% глицерино-водной
еси и раствора п-крезола в этой смеси не наблюдается заметных
туплений от чисто флуктуационной зарядки. Добавление KCl к глице-
рино-водной смеси благодаря увеличению электропроводности при-
рит к значительному снижению $|\bar{e}|$, как это было описано в [2]. Харак-
зарядки в присутствии KCl начинает обнаруживать некоторые от-
пления от симметричности, которые яснее выявляются при сопоста-
нии на большом статистическом материале [2, 13]. При одновремен-
м добавлении п-крезола и KCl характер зарядки становится резко
симметричным. То же наблюдается и для других систем при наличии

Таблица 4

Несимметричная электризация капель при распылении растворов в 75% глицерино-водной смеси

Добавка	Радиус капель μ	Число капель —	Число капель +	Число капель Общее	$\lvert\bar{e}\rvert$	$\bar{e}$	q_1	q_2
Без добавки	0,5—0,6	42	47	94	33,0	+ 3,46	60	41
	1,9—2,1	52	45	99	78,4	+ 5,25	47	59
0,15 *моль/л* п-крезол	0,5—0,6	44	41	93	29,2	+ 2,32	75	54
	1,9—2,1	37	48	89	69,3	+ 1,49	23	87
0,8 *моль/л* KCl	0,5—0,6	49	41	98	5,86	— 1,39	40	6,0
	1,9—2,1	32	42	79	14,0	+ 2,73	24	17
0,15 *моль/л* п-крезол + + 0,4 *моль/л* KCl*	0,5—0,6	84	13	100	19,9	—17,5	0,00	0,00
	0,9—1,1	55	47	109	45,2	— 1,56	43	77
	1,4—1,6	30	71	107	54,3	+30,4	0,01	0,00
	1,9—2,1	9	85	97	74,0	+65,3	0,00	0,00
0,15 *моль/л* п-крезол + + 0,4 *моль/л* KCl (барботаж)	0,5—0,6	41	7	51	16,0	—12,6	0,00	0,00
	1,9—2,1	7	31	40	67,4	+55,3	0,01	0,00
0,15 *моль/л* п — крезол + + 0,8 *моль/л* KCl	0,5—0,6	33	5	40	22,0	—18,0	0,00	0,00
	1,9—2,1	5	29	34	67,2	+58,0	0,01	0,01
0,1 *моль/л* п — толуидин + + 0,1 *моль/л* KCl	0,5—0,6	21	3	26	31,5	—27,3	0,03	0,05
	0,9—1,1	16	9	26	47,0	—16,3	16	16
	1,9—2,1	6	26	34	113	+99,6	0,04	0,01
0,1 *моль/л* п-нитрофенол + + 0,8 *моль/л* KCl	0,5—0,6	29	71	109	14,2	+ 6,63	0,00	0,01
	0,9—1,1	35	22	59	28,4	—14,2	8,5	0,22
	1,9—2,1	67	8	76	57,1	—52,3	0,00	0,00
0,15 *моль/л* о-крезол + + 0,4 *моль/л* KCl*	0,5—0,6	23	75	101	25,5	+16,7	0,00	0,00
	0,9—1,1	42	20	63	32,7	—11,6	0,52	2,4
	1,9—2,1	71	12	87	79,9	—57,4	0,00	0,00
1 *моль/л* CCl_3COOH + + 0,1 *моль/л* KCl	0,5—0,6	15	12	28	17,1	—4,21	56	29,6
	1,4—1,6	21	0	21	69,8	—69,8	0,00	0,00
0,1 *моль/л* $(C_3H_7)_4NJ$	0,5—0,6	49	6	57	31,5	—28,3	0,00	0,00
	1,4—1,6	22	27	50	71,2	+22,5	48	7,4

* В то время как для растворов п-крезола в воде значение поверхностного скачка потенциала положительно и увеличивается монотонно с увеличением концентрации раствора, для растворов о-крезола скачок потенциала положителен при $c_0 \leqslant 0{,}1$ *моль/л* и отрицателен при $c_0 \geqslant 0{,}2$ *моль/л* [8]. В соответствии с этим водные и глицерино-водные 0,15 *M* растворы о-крезола, в отличие от растворов п-крезола, в присутствии KCl дают положительный баллоэлектрический эффект.

капиллярно-активных органических соединений и достаточной концентрации ионов в растворе (электропроводности). Знак $\bar{e}$ наиболее мелких капель при этом совпадает со знаком баллоэлектрического эффекта для соответствующих растворов и противоположен знаку скачка потенциала на поверхности соответствующего водного раствора. Радиус капель, соответствующий перемене знака $\bar{e}$, лежит около 1 μ, т. е. на много выше эффективной толщины диффузного двойного слоя в растворах соответствующей ионной крепости. Последнее обстоятельство, как уже отмечалось в [3], также указывает на невозможность объяснения баллоэлектрического эффекта второго рода механизмом разделения двойного слоя.

АБСОЛЮТНАЯ ВЕЛИЧИНА ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ПРИ БАЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

В литературе, посвященной баллоэлектрическому эффекту, имеются некоторые данные о величине заряда, уносимого воздухом на единицу массы распыленной жидкости. Все эти данные относятся к чистой воде

лученные значения сильно зависят от условий распыления и достигают аиболее эффективных условиях нескольких электростатических единиц грамм распыленной жидкости [5, 12, 16]. Количество распы-ной жидкости, к которому относились измеренные значения заряда, дставляло собой во всех случаях либо общую массу распыленной жид-ти, либо массу выпадающей из воздуха грубодисперсной фракции пыленной системы, знак заряда которой противоположен знаку балло-ктрического эффекта.

Для определения величины электризации на единицу массы мелко-ерсной фракции, знак заряда которой определяет знак баллоэлектри-кого эффекта, нами была определена в условиях вышеописанных тов весовая концентрация тумана, образующегося при распылении водного раствора KCl и улавливаемого в обычных условиях в цилиндре атой, служащем для измерения баллоэлектрического эффекта. Для го, вместо цилиндра с ватой, к системе была присоединена воронка ильтрующей шайбой из гидрофобного материала для весовых опреде-ий концентрации аэрозоля. После пропускания через шайбу извест-о объема тумана шайба высушивалась до постоянного веса, и по ее весу определялось количество задержанного KCl. Полагая, что кон-трация KCl в первично образованных частицах распыленного тумана ая же, как в массе распыляемой жидкости, отсюда можно было вычи-ть общую массу первично образованных капель, несущих заряд, вливаемый при обычных условиях опыта в металлическом цилиндре атой. Принимая приближенно, что для водных растворов величина й массы при данных условиях распыления не зависит от состава рас-ра, из этих данных можно было определить значения электризации один грамм мелкодисперсной фракции для всех исследованных рас-ров. Полученные данные составляют для «чистой» воды от $3 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^3$ ктростатических единиц на грамм, в зависимости от условий распыления, я одного из наиболее эффективных исследованных растворов—$5 \cdot 10^{-2}$ *М* твора п-крезола в присутствии 1 *моль/л* KCl — от $5 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^4$ ктростатических единиц на грамм. Эти значения на несколько порядков ые, чем вышеприведенные, отнесенные к общей массе распыленной дкости, что находится в соответствии с тем, что знак баллоэлектри-кого эффекта определяется знаком заряда самых мелких распыленных гиц. Следует отметить, что полученные значения, помимо величины ідов частиц, зависят также еще от степени разделения противоположно ніженных мелких и крупных частиц в данных условиях распыления. чения суммарного заряда распыленной системы составляют на единицу ема пропущенного воздуха для $5 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора п-крезола рисутствии 1 *моль/л* KCl от $1 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^8$ элементарных единиц на *см*^{3}.

Для растворов сильных органических электролитов малых концентра- можно на основе теории диффузного двойного слоя грубо оценить ічину заряда капель, образующихся из наружной части поверхност-слоя жидкости. Полагая, что на границе раздела специфически рбируются только капиллярно-активные органические ионы, что радиус ствия адсорбционных сил ограничен одним слоем молекул, что лнение поверхности мало и что потенциалы адсорбционных сил ительно больше скачка потенциала в двойном слое, нетрудно полу-, [13], что для одно-одновалентного электролита число специфически рбированных капиллярно-активных ионов на 1 *см*^{2} равно $n = 2\Gamma$, где число адсорбированных молекул капиллярно-активного электролита *см*^{2} поверхности. Заряд наружной части поверхностного слоя жидко-толщиной z составляет в этом случае $ne^{-\varkappa z}$ элементарных единиц на где $\varkappa$ — обратный дебаевский радиус ионной атмосферы. Если $\Gamma = \beta c$, β — константа, а c — концентрация электролита, то средний заряд на ницу объема слоя толщиной z составляет $E = 2\beta c e^{-\varkappa z}/z$ элементарных иц на *см*^{3}. Для слабых растворов солей тетрапропиламмония прибли-

женно $\overline{\beta} = 10^{15}$ *. Тогда при $c = 10^{-4}$ *моль/л* и $z = 3 \cdot 10^{-6}$ *см* величина E равна 10^7 электростатических единиц на *см*^{3} жидкости. Экспериментальное значение электризации на единицу объема высокодисперсной фракции составляет для этого раствора при барботаже $2-3 \cdot 10^3$ электростатических единиц на *см*^{3}. Таким образом в этом случае достаточно, чтобы $10^{-4}-10^{-3}$ часть всей массы улавливаемых частиц произошла из первичных капель с $z \leqslant 3 \cdot 10^{-6}$ *см*, чтобы объяснить наблюдаемую величину баллоэлектрического эффекта первого рода. С целью грубой оценки вероятности образования капель такого размера в условиях проведенных экспериментов было промерено распределение капель по величине в системах, полученных пульверизацией растворов в 75% глицерине при $p = 120-150$ *мм* рт. ст. и 20° С. Данные измерения около 1900 капель приведены ниже.

Радиус в микронах	0,5—0,6	0,7—0,9	1,1—1,3	1,5—1,7	1,9—2,1
Число капель на интервал радиусов в 0,1 μ в относит. ед.	10,7	4,9	1	0,46	0,18
Масса капель на интервал радиусов в 0,1 μ в относит. ед.	1,03	1,20	1	1,06	0,83

Таким образом, максимум распределения капель по величине радиуса лежит при радиусе менее $5 \cdot 10^{-5}$ *см*, и на долю более мелких капель приходится еще заметная часть общей массы аэрозоля, выходящего из распылителя. Для воды, как менее вязкой жидкости, распределение должно быть еще более смещено в сторону мелких капель.

ВЫВОДЫ

Баллоэлектрические явления при распылении водных растворов органических соединений могут быть во многих своих чертах удовлетворительно объяснены наложением двух механизмов электризации. Первый механизм проявляется для растворов, содержащих капиллярно-активные ионы, в условиях не слишком высокой ионной крепости раствора. В этих условиях обычно наблюдается баллоэлектрический эффект, знак которого совпадает со знаком заряда капиллярно-активного иона (баллоэлектрический эффект первого рода). Так, для растворов хорошо диссоциированных соединений при малых концентрациях наблюдается в случае барботажа для катионактивных растворов положительный баллоэлектрический эффект, а для анионактивных — отрицательный баллоэлектрический эффект, превосходящий баллоэлектрический эффект для чистой воды. В случае пульверизации катионактивных растворов баллоэлектрический эффект первого рода проявляется либо в виде положительной электризации, либо в виде минимума отрицательной электризации при малых концентрациях раствора. Для растворов слабо диссоциированных органических соединений баллоэлектрический эффект первого рода проявляется в виде положительной электризации при распылении растворов слабых оснований (для растворов слабых кислот проявление баллоэлектрического эффекта первого рода менее однозначно, так как наблюдающаяся высокая отрицательная электризация имеет место также и в случае растворов неэлектролитов). Баллоэлектрический эффект первого рода может быть объяснен разделением в процессе распыления противоположных зарядов ионного двойного адсорбционного слоя. Более легкое проявление баллоэлектрического эффекта первого рода при барботаже, чем при пульверизации, наблюдающееся в опытах с растворами сильных электролитов, указывает, повидимому, что разделение зарядов ионного двойного слоя происходит особенно легко в условиях образования тон-

* Вычислено из данных, приведенных в [10].

тих жидких оболочек воздушных пузырей с толщиной меньше эффективной толщины ионного диффузного слоя. Баллоэлектрический эффект первого рода исчезает в глицерино-водных растворах, что, возможно, связано с увеличением вязкости, затрудняющим отделение тонких пленок поверхности жидкости. Баллоэлектрический эффект первого рода ослабляется при добавлении неорганической соли, что, по-видимому, связано с уменьшением эффективной толщины ионного двойного слоя результате увеличения ионной крепости раствора. Опыты с растворами слабых оснований показали, что баллоэлектрический эффект первого рода в этих растворах подавляется при уменьшении степени диссоциации основания в результате понижения концентрации водородных ионов.

Второй механизм проявляется наиболее отчетливо при высоких ионных концентрациях растворов. В этих условиях знак баллоэлектрического эффекта противоположен знаку скачка потенциала в адсорбционном слое на границе раствор—воздух (баллоэлектрический эффект второго рода). Баллоэлектрический эффект второго рода наблюдается в чистых растворах сильных органических электролитов при высоких концентрациях растворов, когда ионная крепость и величина поверхностного скачка потенциала становятся достаточно велики, а для растворов слабых электролитов и неэлектролитов при добавлении неорганической соли, обеспечивающей высокую ионную крепость и электропроводность растворов. Баллоэлектрический эффект второго рода невозможно объяснить каким-либо механизмом разделения зарядов двойного слоя. Баллоэлектрический эффект второго рода может быть объяснен на основе представления о перераспределении зарядов в распыляемой жидкости под действием неоднородного двойного слоя, образующегося вследствие того, что на свежих участках поверхности распыляемой жидкости не успевает восстановиться равновесный адсорбционный слой. С этим объяснением согласуется наблюдающееся при барботаже растворов сильных электролитов исчезновение баллоэлектрического эффекта второго рода при очень малых давлениях распыливания, так как в этих условиях прекращается дробление капель и увеличивается время разрыва поверхности жидкости. В отличие от баллоэлектрического эффекта первого рода, баллоэлектрический эффект второго рода сохраняется при увеличении вязкости растворов результате добавления глицерина.

Несомненно, однако, что указанные механизмы не исчерпывают всех факторов, определяющих характер баллоэлектрических явлений. Ряд наблюдавшихся закономерностей не может быть объяснен без привлечения дополнительных представлений. Сюда относится усиление отрицательной электризации при добавлении к воде капиллярно-активных неэлектролитов в тех случаях, когда дальнейшее добавление KCl ведет к понижению величины баллоэлектрического эффекта, влияние недиссоциированных молекул слабого электролита на величину баллоэлектрического эффекта первого рода, вызываемого продуктами диссоциации, различие в относительной роли баллоэлектрических эффектов первого и второго рода при пульверизации для случая сильных и для случая слабых электролитов, появление минимума на кривой зависимости величины баллоэлектрического эффекта второго рода от концентрации при распылении растворов сильных электролитов и некоторые другие детали. Помимо рассмотренных выше факторов существенную роль при баллоэлектрическом эффекте могут играть такие явления, как адсорбция неорганических ионов из раствора поверхностными слоями органических неэлектролитов [17] или поверхностными слоями капиллярно-активных органических ионов того же знака [18], появление так называемых «дезориентационных» скачков потенциала на свежих участках поверхности [19], изменение времени релаксации двойного слоя под влиянием различных факторов, явления, связанные с прохождением поверх-

ностного скачка потенциала через минимум в области малых концентраций растворов солей [20] и другие факторы.

Полученные в работе данные показывают, что баллоэлектрический эффект не может быть интерпретирован на основании одних статических закономерностей двойного слоя. Для полной его интерпретации необходим учет динамики установления двойного слоя и конкретного механизма распыления.

В работе исследованы экспериментально баллоэлектрические явления при распылении водных растворов сильных органических электролитов, водных растворов органических неэлектролитов, водных растворов слабых органических электролитов и глицерино-водных растворов органических соединений. Для последних измерены также заряды единичных капель в интервале радиусов 0,5—2,1 μ. Изучена зависимость баллоэлектрического эффекта от характера распыления (барботаж и пульверизация), давления распыливания, концентрации органического соединения и концентрации добавленного неорганического электролита.

Наблюдающиеся закономерности в значительной степени могут быть интерпретированы как результат наложения двух механизмов. Первый механизм состоит в разделении зарядов ионного двойного слоя на поверхности раствора и приводит к совпадению знака заряда наиболее мелких распыленных капель со знаком заряда капиллярно-активных ионов (баллоэлектрический эффект первого рода). Второй механизм состоит в перераспределении зарядов в дробящейся капле под влиянием поля неоднородного двойного слоя, образующегося на поверхности капли в процессе ее дробления, и приводит к противоположности знака заряда наиболее мелких распыленных капель и знака заряда наружной обкладки адсорбционного двойного слоя (баллоэлектрический эффект второго рода).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
23.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, **23**, 304, 1949.
2. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, **25**, 779, 1951.
3. Г. Л. Натансон, ДАН, **73**, 975, 1950.
4. А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева, Koll. Zs., **54**, 2, 1931.
5. C. Christiansen, Ann. Phys., (а) **40**, 107, 1913; (б) **40**, 233, 1913; (в) **51**, 530, 1916; (г) **59**, 95, 1919.
6. Н. А. Бах и А. Д. Гильман, Журн. физ. химии, **12**, 161, 1938.
7. А. Н. Фрумкин, Труды физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 3, 3, 1924; Zs. phys. Chem., **111**, 190, 1924.
8. А. Н. Фрумкин, А. Донде, Р. Кульварская, Труды Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 5, 17, 1926, Zs. phys. Chem., **123**, 321, 1926.
9. А. Д. Гильман и Н. А. Бах, Журн. физ. химии, 12, 177, 1938.
10. А. Н. Фрумкин, С. И. Райхштейн и Р. Кульварская, Труды Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 6, 54, 1927; Koll. Zs., **40**, 9, 1926.
11. W. Lane, Ind. Eng. Chem., **43**, 1312, 1951.
12. М. А. Аганин. ЖРФ-ХО, часть физич., **47**, 86, 1915.
13. Г. Л. Натансон, Диссертация «Электризация при распылении жидкостей», Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1955.
14. A. Rutgers, M. De Smet, Trans. Farad. Soc., **41**, 758, 1945.
15. C. Addison, D. Litherland, Journ. Chem. Soc., 1143 и 1159, 1953.
16. P. Lenard, Ann. Phys., **47**, 463, 1915; 65, 629, 1921; J. Zeleny, Phys. Rev., **44**, 337, 1933; E. Gill, G. Alfrey, Proc. Phys. Soc., B, 65, 546, 1952.
17. М. Герович и Ольман, Журн. физ. химии, 28, 19, 1954; М. Герович, В. Смирнова и М. Тетерина, ДАН, 81, 219, 1951.
18. C. Judson, A. Lerew, J. Dixon, D. Salley, Journ. Phys. Chem., **57**, 916, 1953.
19. C. Addison, D. Litherland, Journ. Chem., Soc., 1152, 1953.
20. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и М. А. Герович, Журн. физ. химии, **30**, 1455, 1956.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ДРОССЕЛЬЭФФЕКТ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ С НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

М. Г. Каганер

При изотермическом процессе в газе кинетическая энергия движения молекул, определяющая термодинамические свойства идеального газа, остается, как известно, постоянной; изменяются лишь кинетическая энергия внутримолекулярных колебаний и потенциальная энергия взаимодействия молекул. При относительно небольших давлениях различие между изменениями свойств реального и идеального газа при изотермическом процессе определяется только величиной молекулярных сил взаимодействия. Поэтому изотермический дроссельэффект, представляющий собой эффект изменения энтальпии при изотермическом дросселировании, лучше других экспериментально определяемых калорических свойств (теплоемкость, адиабатный дроссельэффект) характеризует поведение реальных газов.

Величина дроссельэффекта была измерена ранее для азота и воздуха в широком интервале температур и давлений [1].

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ДРОССЕЛЬЭФФЕКТ КАК КРИТЕРИЙ ТОЧНОСТИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния реальных газов в вириальной форме имеет следующий вид

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \cdots = 1 + B\gamma + C\gamma^2 + D\gamma^3 + E\gamma^4 +, \qquad (1)$$

где p — давление, v — удельный объем, γ — плотность, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная и B, C, D, E, ... — коэффициенты, зависящие только от температуры.

Оно может быть представлено также в виде

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + E'p^4 + \ldots. \qquad (2)$$

Уравнение (1) теоретически более обосновано и представляет собой быстрее сходящийся ряд. Коэффициенты уравнений (1) и (2) взаимосвязаны:

$$B' = B / (RT),$$
$$C' = (C - B^2) / (RT)^2,$$
$$D' = (D - 3BC + 2B^3) / (RT)^3,$$
$$E' = (E - 2C^2 - 4BD + 10B^2C - 4B^4) / (RT)^4 \ldots$$

Изотермический дроссельэффект связан с коэффициентами уравнения (2) сравнительно простой зависимостью

$$\delta = -\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = \frac{RT^2}{p}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p = RT^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{dK'_n}{dT} p^{n-1} = RT^2\left(\frac{dB'}{dT} + \frac{dC'}{dT} p + \frac{dD'}{dT} p^2 + \cdots\right). \qquad (3)$$

Здесь δ — изотермический дроссельэффект, I — энтальпия.

Отсюда дроссельэффект при бесконечно малом давлении равен

$$\delta_{p \to 0} = RT^2 \frac{dB'}{dT} = T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{B}{T}\right). \qquad (4)$$

В табл. 1 произведено сравнение опытных значений $\delta_{p \to 0}$ азота [1] с вычисленными по различным известным уравнениям состояния [2]:

Ван-дер-Ваальс $$\delta_{p\to 0}=\frac{2a}{RT}-b, \tag{5}$$

Бертело $$\delta_{p\to 0}=\frac{3a'}{RT^2}-b', \tag{6}$$

Дитеричи $$\delta_{p\to 0}=\frac{2{,}27a''}{RT^{1{,}27}}-b'', \tag{7}$$

Битти и Бриджмен $$\delta_{p\to 0}=\frac{2A_0}{RT}-B_0+\frac{4c}{T^3}, \tag{8}$$

Вукалович и Новиков $$\delta_{p\to 0}=\frac{2a}{RT}-b+\frac{c'}{T^{5/2}}e^{T_k/T}\left(\frac{7}{2}+\frac{T_k}{T}\right). \tag{9}$$

Таблица 1

Изотермический дроссельэффект (*кал/моль. атм*) азота при бесконечно малом давлении

t °C	Вычислено по уравнениям										Опытные значения δ
	(5)		(6)		(7)		(8)		(9)		
	δ	откл., %	δ	откл., %	δ	откл., %	δ	откл., %	δ	откл., %	
0	1,92	+ 3,2	1,45	—22,1	2,39	+28,5	1,81	—2,7	1,94	+4,3	1,86
— 50	2,55	— 7,9	2,43	—12,3	3,34	+20,6	2,63	—5,1	2,85	+2,9	2,77
—100	3,55	—18,4	4,37	+ 0,5	5,00	+14,9	4,16	—4,4	4,25	—2,3	4,35
—150	5,36	—33,9	9,12	+12,6	8,20	+ 1,2	7,79	—3,8	7,70	—4,9	8,10
—183	7,66	—48,0	17,48	+18,5	12,77	—13,4	14,71	—0,3	15,79	+7,1	14,75

Как следует из таблицы, опытные данные хорошо согласуются с уравнениями Вукаловича—Новикова и Битти—Бриджмена. Сравнение измеренных значений с вычисленными показывает, что дроссельэффект при бесконечно малом давлении является удобным и чувствительным критерием точности уравнений состояния реальных газов. Измерения δ могут быть использованы для более надежного определения констант уравнений и составления простого и точного уравнения состояния.

Зависимость изотермического дроссельэффекта от давления при постоянной температуре выражается, как видно из рис. 1, кривыми с максимумом и двумя точками перегиба. Эта зависимость может быть удовлетворительно представлена уравнением четвертой степени. Из рассмотрения (3) следует, что уравнение (2) состояния реальных газов должно содержать шесть вириальных коэффициентов. Отсюда становится ясным, почему предложенное для выражения опытных данных по сжимаемости азота уравнение вида (2) с пятью вириальными коэффициентами давало при —70°C отклонения до 3% [3].

Нетрудно доказать, что связь изотермического дроссельэффекта с вириальными коэффициентами уравнения (1) выражается уравнением

$$\delta=\frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty}\left(T\frac{dK_n}{dT}-nK_n\right)\gamma^{n-1}}{1+\sum\limits_{n=1}^{\infty}(n+1)K_n\gamma^n}=$$

$$=\frac{T\left(\frac{dB}{dT}+\frac{dC}{dT}\gamma+\frac{dD}{dT}\gamma^2+\cdots\right)-(B+2C\gamma+3D\gamma^2+\cdots)}{1+2B\gamma+3C\gamma^2+3D\gamma^3+\cdots}. \tag{10}$$

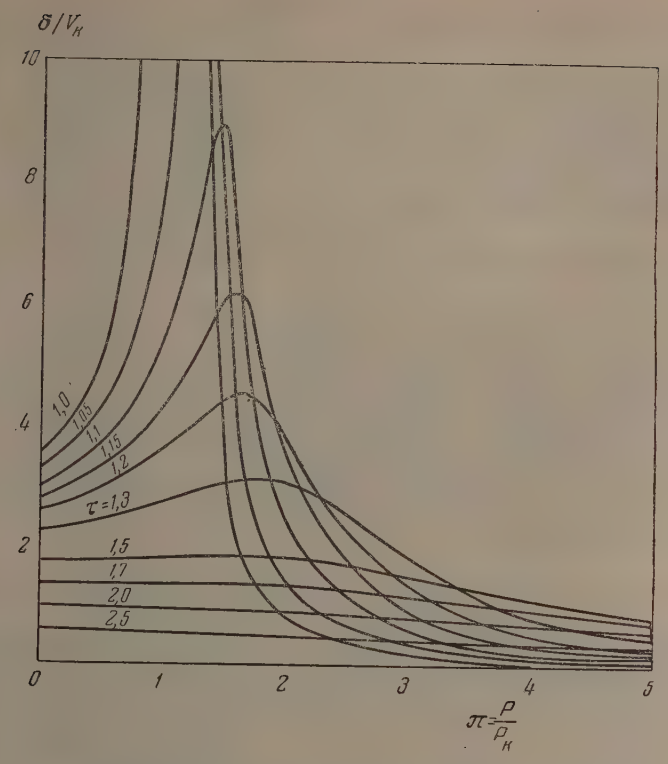


Рис. 1. Изотермический дроссельэффект газов с неполярными молекулами в зависимости от давления и температуры

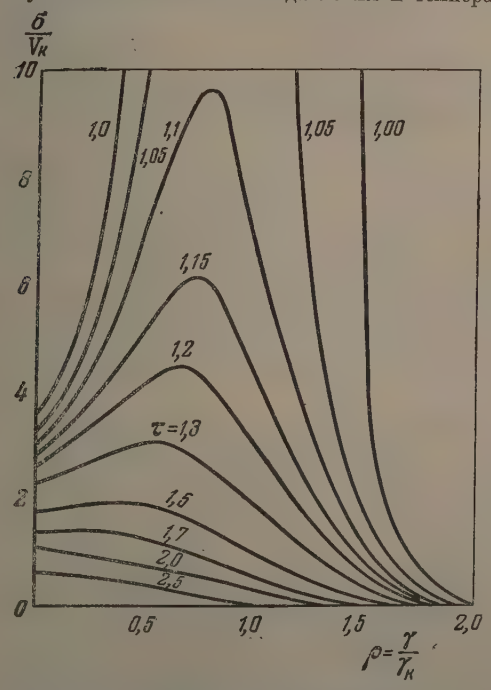


Рис. 2. Изотермический дроссельэффект газов с неполярными молекулами в зависимости от плотности и температуры

Изотермы в координатах дроссельэффект — плотность представляют собой, как видно из рис. 2, семейство сравнительно простых кривых, которые до плотности больше критической примерно в 1,5 раза могут быть довольно точно представлены уравнением второй степени. После преобразования уравнения (10) получаем, пренебрегая членами со степенями плотности выше второй:

$$\delta = T\frac{dB}{dT} - B + \left(2B^2 - 2BT\frac{dB}{dT} - 2C + T\frac{dC}{dT}\right)\gamma +$$

$$+\left(7BC - 3CT\frac{dB}{dT} + 2BT\frac{dC}{dT} - 3D + T\frac{dD}{dT}\right)\gamma^2.$$

Отсюда следует, что точное уравнение состояния реальных газов в форме разложения по степеням плотности должно содержать, по крайней мере, четыре вириальных коэффициента. Таким уравнением является, в частности, уравнение Битти — Бриджмена.

Мы видим, что рассмотрение лишь качественной зависимости δ от параметров состояния позволяет установить правильную форму точного уравнения состояния.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ ГАЗОВ С НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ И ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ДРОССЕЛЬЭФФЕКТ

Обоснование принципа соответственных состояний при помощи методов статистической механики [4—6] показало, что он справедлив лишь для трех одноатомных газов: аргона, криптона и ксенона. К гелию и неону он не применим вследствие существования квантовых эффектов. Вещества с многоатомными молекулами обнаруживают отклонения от принципа, так как энергия взаимодействия этих молекул не является универсальной функцией расстояния между молекулами, а зависит также от расположения атомов в молекуле.

Введение дополнительного параметра, характеризующего отклонение формы молекул от сферической, позволяет применить принцип соответственных состояний с большой точностью к группе веществ с «шаровидными» молекулами [6, 7]. Согласно опытным данным по давлению насыщенного пара, сжимаемости и ряду других свойств метан, кислород, азот и окись углерода имеют сравнительно небольшие значения коэффициента отклонения. Например, по Роулинсону [7] коэффициент отклонения для кислорода равен 0,01, а для азота и окиси углерода — 0,02.

Рассмотрим группу газов с неполярными молекулами, включающую неон, аргон, криптон, ксенон, метан, кислород, азот, окись углерода, а также смеси азота и кислорода. Эта группа газов имеет важное практическое значение, в частности, для воздухоразделительных установок, так как в нее входят почти все атмосферные газы.

Основной задачей настоящей работы является анализ имеющихся опытных данных по изотермическому дроссельэффекту с целью составления точного и простого уравнения состояния. Применение принципа соответственных состояний в обычной форме значительно облегчает решение указанной задачи.

В табл. 2 приведены критические параметры газов. В качестве значений критического удельного объема азото-кислородных смесей приняты величины, вычисленные при помощи значения критического коэффициента для чистых азота и кислорода $z_k = 0{,}292$. Следует отметить, что согласно последним измерениям [8] прямолинейный диаметр воздуха в области температур от 121,2 до 128,5°K равен $0{,}3405 \pm 0{,}002$ *г/см*^{3}, что точно соответствует вычисленному значению $v_k = 85{,}2$ *см*^{3}*/моль*.

Согласно принципу соответственных состояний приведенные значения вириальных коэффициентов B/v_k, C/v^2_k, ... являются универсальными функциями приведенной температуры $\tau = T/T_k$. Гуггенхейм [5] показал, что это положение выполняется для второго вириального коэффициента группы газов с неполярными молекулами. При построении рис. 3 и 4 кроме известных, опубликованных в справочных изданиях [9,10], данных и

Таблица 2

Критические параметры газов с неполярными молекулами

Газ	T_k, K	p_k, *ата*	v_k, $\frac{см^3}{моль}$	$z_k = \frac{p_k v_k}{RT_k}$	$\frac{kT_k}{\varepsilon}$	$\frac{v_k}{N\sigma^3}$	$\frac{p_k\sigma^3}{\varepsilon}$
Неон	44,4	26,9	41,7	0,305	1,25	3,33	0,115
Аргон	150,7	49,6	75,2	0,292	1,26	3,16	0,116
Криптон	209,4	56,0	92,1	0,291	1,21	3,26	0,108
Ксенон	289,8	59,6	119,5	0,290	1,31	2,90	0,132
Азот	126,2	34,6	90,1	0,292	1,33	2,96	0,131
Кислород	154,3	51,4	74,4	0,292	1,31	2,69	0,142
Окись углерода	133,0	35,7	93,2	0,294	1,33	2,90	0,135
Метан	190,7	47,3	99,0	0,290	1,29	2,96	0,126
Воздух	132,4	38,5	85,2	0,292	1,32	2,80	0,137
Смесь 50% O_2 — 50% N_2	140,4	43,3	80,3	0,292	—	—	—
Смесь 75% O_2 — 25% N_2	147,5	47,4	77,0	0,292	—	—	—

кимаемости, были дополнительно использованы опубликованные в последние годы результаты измерений для воздуха [8], азота [11], криптона [12], ксенона [13], а также менее полные данные для аргона, кислорода, киси углерода. Это позволило уточнить зависимость $B/v_k = f(\tau)$ и празить ее уравнением

$$B/v_k = 0{,}555 - \frac{1{,}408}{\tau} - \frac{0{,}307}{\tau^3}. \qquad (11)$$

Сравнительно хорошее согласие получено для величины третьего риального коэффициента газов с неполярными молекулами. Разброс пытных точек на рис. 4 можно объяснить отчасти недостаточной точностью измерений. Действительно, при низких температурах, когда абсолютные значения вириальных коэффициентов могут быть определены более высокой точностью, согласование значительно улучшается.

Значения вириальных коэффициентов для двух смесей азота и кислорода вычислены из измерений в надкритической области и при 20°С [14]. пытные точки для азото-кислородных смесей хорошо укладываются а общие кривые. Результаты сравнения позволяют утверждать, что зот, кислород и их смеси являются термодинамически подобными веществами и подчиняются в газообразном состоянии с высокой точностью акону соответственных состояний. Этот факт, кроме теоретического, меет также важное прикладное значение для расчета воздухоразделительных установок.

Принцип соответственных состояний в приложении к изотермическому россельэффекту принимает следующую форму:

$$\delta = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) - v = v_k\tau\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)_\pi - \varphi v_k = v_k\left[\tau\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right) - \varphi\right],$$

де $\varphi = v/v_k$ и $\pi = p/p_k$. Таким образом, приведенный изотермический россельэффект δ/v_k является универсальной функцией приведенных ермических параметров. Приведенные значения теплоемкости и адиатного дроссельэффекта зависят от теплоемкости при бесконечно малом авлении и являются сложными функциями приведенных термических араметров, числа атомов в молекуле вещества и абсолютной температуры.

Изотермический дроссельэффект измерен для азота [1,15], аргона [16], етана [17] и воздуха [1]. Для сравнения могут быть также использованы

в некоторых случаях опубликованные опытные данные по адиабатному дроссельэффекту этих газов [9, 10], а также кислорода [18] при помощи соотношения

$$\delta = \alpha \cdot c_p,$$

где α — адиабатный дроссельэффект, c_p — изобарная теплоемкость. На рис. 5 сопоставлен изотермический дроссельэффект газов при $\pi = 0$.

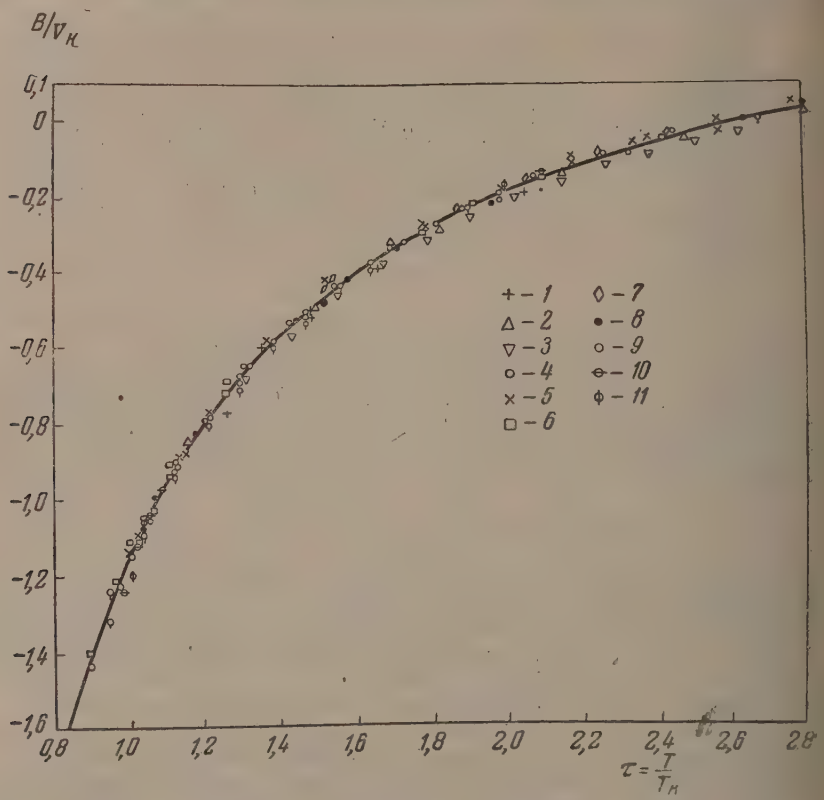


Рис. 3. Второй вириальный коэффициент уравнения состояния. *1* — Ne; *2* — Ar; *3* — Kr, *4* — Xe; *5* — N_2; *6* — O_2; *7* — CO; *8* — CH_4; *9* — воздух; *10* — смесь 50% O_2 + 50% N_2; *11* — 75% O_2 + 25% N_2

Величины для пяти газов хорошо согласуются друг с другом. Пунктирная кривая проведена по уравнению

$$\frac{\delta_{p\to 0}}{v_k} = \frac{2,816}{\tau} - 0,555 + \frac{1,228}{\tau^3}, \qquad (12)$$

полученному из уравнения (11) при помощи соотношения (4). Она располагается несколько ниже кривой, нанесенной по экспериментальным данным. Имеющееся расхождение указывает на вероятное наличие небольших ошибок в значениях B или $\delta_{p\to 0}$.

Величины δ азота, воздуха, аргона и метана были сопоставлены в приведенных координатах в широкой области состояний. С этой целью использованы как измеренные значения, так и вычисленные из данных по сжимаемости [19,20] и адиабатному дроссельэффекту [9,10]. Сопоставление показало сравнительно хорошее согласование всех данных. Расхождения

ду значениями для разных газов не превышают расхождений между ными различных исследователей для одного и того же газа. В резуль- е произведенного сравнения построены диаграммы в координатах $_{\kappa}$ — π и δ/v_{κ} — ρ, представленные на рис. 1 и 2. Среднее отклонение более точных из использованных данных от нанесенных кривых не вышает 5%.

Последняя из диаграмм удобна для исследования уравнения состояния льных газов. Изотермы в этих координатах представляют собой

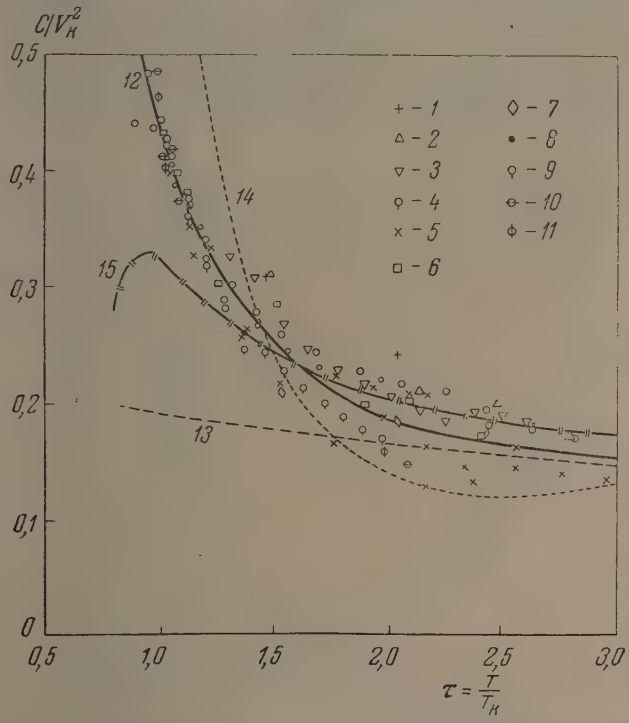


Рис. 4. Третий вириальный коэффициент уравнения состояния. Обозначения *1* — *11* те же, что и на рис. 3. *12* — опытная кривая; *13* — по уравнению (22); *14* — по уравнению (23); *15* — по уравнению (15)

$\tau \geqslant 1{,}2$ и $\rho \leqslant 1{,}2$ кривые второго порядка, точки перегиба появляются меньших значениях температуры и объема. Из диаграммы можно етить, что изопикнали в координатах δ/v_{κ} — τ являются в рассматри- мой области простыми кривыми без экстремумов и точек перегиба.

В работах [6,7] опубликованы подробные табличные данные по коэф- диенту сжимаемости одноатомного газа в зависимости от приведенных мических параметров. Коэффициент сжимаемости многоатомных газов ределяется в работе [6] соотношением

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)},$$

$z^{(0)}$ — коэффициент сжимаемости одноатомного газа, $z^{(1)}$ — дополни- льный коэффициент и ω — ацентрический фактор. Величина $z^{(1)}$ заметно меняется лишь в области $\tau = 1{,}0$—$1{,}5$, оставаясь в остальной области стоянной. Отсюда следует, что влияние ацентричности на изотерми- кий дроссельэффект невелико и ограничено небольшим интервалом ператур.

Нами было произведено вычисление значений приведенного дроссель-эффекта из табличных данных работы [6] путем численного дифференцирования при помощи уравнения

$$\frac{\delta}{v_k} = \frac{\tau^2}{\pi z_k}\left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_\pi.$$

Сравнение вычисленных данных с опытными представлено на рис. 6. Согласование довольно хорошее, однако в некоторых точках отклонения достигают 10—20%. При этом имеет место значительный разброс точек, что объясняется недостаточной точностью табличных данных. Из рассматриваемых в настоящей работе газов наибольшее значение ацентрического фактора имеет азот ($\omega = 0{,}04$). На рис. 6 нанесены вычисленные по данным

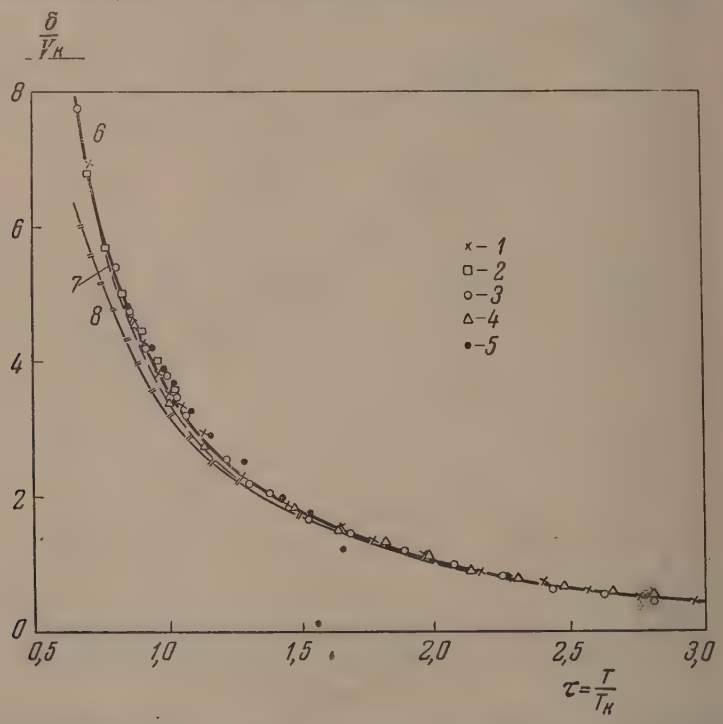


Рис. 5. Изотермический дроссельэффект при бесконечно малом давлении: *1* — N_2; *2* — O_2; *3* — воздух; *4* — Ar; *5* — CH_4; *6* — опытная кривая; *7* — по уравнению (12); *8* — по уравнению (16)

работы [6] значения изотермического дроссельэффекта азота при $\pi = 3$. Эти значения выше величин для одноатомного газа при $\tau = 1{,}0 \div 1{,}5$ на $1 \div 8\%$, совпадая с последними при более высоких температурах. Отклонения значений для азота от кривой больше, чем для одноатомного газа. Следует подчеркнуть, что опытные данные по дроссельэффекту азота имели большой удельный вес при построении кривых на рис. 6. Сопоставление приводит к выводу, что данные по сжимаемости газов с «шаровидными» молекулами, приведенные в работе [6], не являются достаточно надежными для вычисления калорических величин.

Применение методов статистической механики позволило найти зависимость между термодинамическими свойствами газов и потенциальной энергией взаимодействия молекул. Леннард — Джонс принял, что энергия $u(r)$ взаи-

действия двух молекул зависит от расстояния r между ними следующим образом

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \tag{13}$$

где ε — глубина потенциальной ямы и σ — расстояние, при котором $u(r)=0$. Я получил для второго вириального коэффициента выражение [21]

$$B = b_0\sqrt{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/4}\left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{2^{n-2}}{n!}\right)\Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right)\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{n/2}\right] =$$

$$= b_0 F\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \approx b_0\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/4}\left[1{,}0591 - 3{,}5891\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right], \tag{14}$$

где $b_0 = \frac{2\pi N\sigma^3}{3}$, N — число Авогадро и k — постоянная Больцмана.

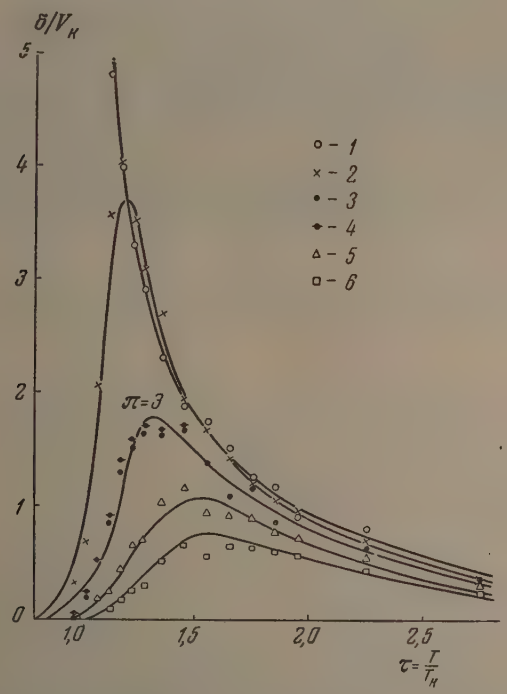


Рис. 6. Сравнение данных по изотермическому дроссельэффекту газов. *1*, *2*, *3*, *5* и *6* — значения для одноатомного газа при $\pi = 1$, 2, 3, 4 и 5 по [6]; *4* — значения для азота при $\pi = 3$ по [6]; сплошная линия указывает значения для газов с неполярными молекулами, найденные автором

Для третьего вириального коэффициента, учитывающего взаимодействие между тремя молекулами, теория приводит к выражению

$$C = b_0^2 \cdot C_0\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \tag{15}$$

Решение для дроссельэффекта имеет следующий вид

$$\delta_{p\to 0} = b_0\sqrt{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/4}\left[\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{2n+5}{n!}\right)\cdot 2^{n-4}\,\Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right)\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{n/2} -\right.$$

$$\left. -\frac{5}{4}\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)\right] = b_0 G\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \approx b_0\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/4}\left[8{,}0755\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1{,}3239\right]. \tag{16}$$

Сопоставляя табличные значения функции $F\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ с опытными данными, представленными на рис. 3, находим, что хорошее соответствие в интервале $\tau = 1{,}0$—$2{,}8$ получается при значениях $kT_k/\varepsilon = 1{,}315$ и $v_k/N\sigma^3 = 2{,}82$. Эти величины приняты при построении кривых по уравнениям (15) и (16) на рис. 4 и 5. При высоких температурах имеет место хорошее согласие с экспериментами, а при низких — заметные расхождения, которые могут иметь следующие причины.

1) Потенциал Леннарда-Джонса неточно выражает истинную зависимость потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними. Так, например, для водорода и гелия доказано, что их термодинамические свойства хорошо описывает потенциал Букингэма—Корнера, теоретически более обоснованный [21]. Величина B мало чувствительна к форме функций, выбранных для представления $u(r)$. При этом для всех функций площадь $\int_0^\infty f(r)dr$, заключенная внутри потенциальной ямы, приблизительно одинакова [21]. Дроссельэффект и вириальные коэффициенты более высокого порядка весьма чувствительны к форме межмолекулярного потенциала. Имеющиеся опытные данные, обобщенные на рис. 1, 2, 4, 5, могут служить основой для определения более точной формы потенциала.

2) Выражения (14—16) получены для сферических неполярных молекул. Для многоатомных газов более точным является применение значений, вычисленных при помощи потенциала для сфероидальной, сфероцилиндрической или цилиндрической модели молекул [21].

3) Энергия взаимодействия групп молекул может отличаться от суммы энергий взаимодействия пар молекул. Принимая для групп из трех молекул параметры b_0 и ε, незначительно отличающиеся от параметров для пар молекул, можно получить хорошее согласие экспериментальных и вычисленных значений третьего вириального коэффициента.

Статистическая механика приводит к следующим выражениям для закона соответственных состояний [5,22]

$$z = f_1(v^*, T^*), \qquad p^* = f_2(v^*, T^*),$$

где

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \qquad v^* = \frac{v}{N\sigma^3}, \qquad p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon},$$

f_1 и f_2 — универсальные функции.

Если для группы газов равны величины

$$\frac{T^*}{\tau} = \frac{kT_k}{\varepsilon}, \qquad \frac{v^*}{\varphi} = \frac{v_k}{N\sigma^3} \text{ и } \frac{p^*}{\pi} = \frac{p_k\sigma^3}{\varepsilon};$$

то закон соответственных состояний может быть применен в обычной форме, использованной и в данной работе. К сожалению, энергия взаимодействия рассчитана до настоящего времени лишь для атомов H_2, He, Ne, Ar. Поэтому значения молекулярных параметров обычно определяют путем сопоставления опытных и вычисленных значений второго вириального коэффициента или вязкости. В табл. 2 приведены определенные таким путем безразмерные параметры kT_k/ε, $v_k/N\sigma^3$ и $v\sigma^3/\varepsilon$. И. А. Роговая [16] отметила небольшое различие в значениях безразмерных параметров для одноатомных и многоатомных газов и показала, что равенство этих параметров действительно является надежным подтверждением термодинамического подобия веществ.

Согласно теории, для потенциала (13) $\frac{kT_k}{\varepsilon} = 1{,}30$ и $v_k/N\sigma^3 = 2{,}79$. Определенные по рис. 3 значения близки к теоретическим. В настоящее время не имеется достаточно полных и точных данных по термодинамическим свойствам, необходимы для определения величины ошибок, вносимых в результате применения к рассматриваемой группе газов принципа соответственных состояний с приведенными, а не молекулярными параметрами. Следует отметить, что эти ошибки не превышают, повидимому, точности имеющихся данных по калорическим свойствам газов с неполярными молекулами в рассматриваемой области состояний.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ С НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Изучение температурной зависимости вириальных коэффициентов висимости изотермического дроссельэффекта от термических парамет- привело к нахождению простой формы точного уравнения состояния ьных газов.

пытные значения на рис. 5 в интервале $\tau = 1—3$ могут быть пред- лены простым уравнением:

$$\frac{\delta_{p\to 0}}{v_k} = \frac{3,82}{\tau^{1,30}} - 0,50. \qquad (17)$$

помощи соотношения (4) находим, что

$$\frac{B}{v_k} = 0,50 - \frac{1,66}{\tau^{1,30}}.$$

то уравнение хорошо согласуется с экспериментальными точками на 3. Путем сопоставления уравнения (17) с выражениями (5)—(9) и ения зависимости $\delta / V_k = f(\tau, \rho)$ были получены два уравнения состо- в приведенной форме:

$$z = \frac{\varphi}{\varphi - 0,50 + \frac{0,06\tau^{0,5}}{\varphi}} - \frac{1,66}{\tau^{1,30}\varphi}, \qquad (18)$$

$$z = \frac{\varphi}{\varphi - 0,50} e^{-1,66/\tau^{1,30}\varphi}. \qquad (19)$$

Таблица 3

имаемость азота по различным уравнениям состояния (экспериментальные значения и вычисленные по уравнениям (20), (21) и Битти—Бриджмена

	γ ед. Амага							
	20		80		240		360	
	Давление, *ата*	Откл., %	Давление, *ата*	Откл., %	Давление, *ата*	Откл., %	Давление, *ата*	Откл., %
5	10,41	—	34,13	—	69,86	—	107,68	—
	10,46	+0,48	33,60	—1,55	60,23	—13,79	112,56	+ 4,54
	10,48	+0,67	34,63	+1,47	70,76	+ 1,29	103,72	— 3,68
	10,49	+0,77	33,89	—0,67	56,06	—19,75	53,65	—50,1
5	14,44	—	53,22	—	151,48	—	273,79	—
	14,50	+0,41	53,05	—0,32	149,61	— 1,23	285,30	+ 4,21
	14,50	+0,41	53,09	—0,24	139,29	— 8,06	256,39	— 6,34
	14,51	+0,48	53,30	+0,15	150,22	— 0,83	248,38	— 9,28
)	20,51	—	81,24	—	271,17	—	516,70	—
	20,51	0,00	81,37	+0,16	273,76	+ 0,96	517,49	+ 0,15
	20,50	—0,05	80,99	—0,31	266,13	— 1,86	557,74	+ 7,93
	20,47	—0,20	81,00	—0,30	272,34	+ 0,43	490,66	— 5,04
5	26,45	—	108,46	—	387,99	—	749,38	—
	26,48	+0,11	109,13	+0,62	390,69	+ 0,69	722,61	— 3,57
	26,48	+0,11	108,84	+0,35	397,86	+ 2,55	902,09	+20,4
	26,40	—0,19	108,15	—0,29	388,30	+ 0,08	713,88	— 4,74
)	32,38	—	135,43	—	502,49	—	974,61	—
	32,44	+0,19	136,57	+0,84	502,78	+ 0,06	906,30	— 7,02
	32,44	+0,19	136,58	+0,85	532,26	+ 5,93	1266,23	+29,9
	32,32	—0,19	135,65	+0,16	501,85	— 0,13	930,23	— 4,55

В обычной форме уравнения имеют следующий вид:

$$\left(p+\frac{a}{T^{0,3}v^2}\right)\left(v-b+\frac{0,24\left(\frac{T}{T_k}\right)^{0,5}}{v}\right)=RT, \quad (20)$$

$$pe^{a/RT^{1,3}v}(v-b)=RT, \quad (21)$$

где $a=1,66\,RT_k^{1,3}v_k$ и $b=0,50\,v_k$. Постоянные a и b могут быть определены также из опытных данных по сжимаемости. Уравнение (21) представляет собой уравнение Дитеричи с новыми значениями констант. Справедливость уравнений (20) и (21) была проверена при помощи опытных данных по сжимаемости ряда газов с неполярными молекулами. Уравнения хорошо согласуются с экспериментом и являются, повидимому, одними

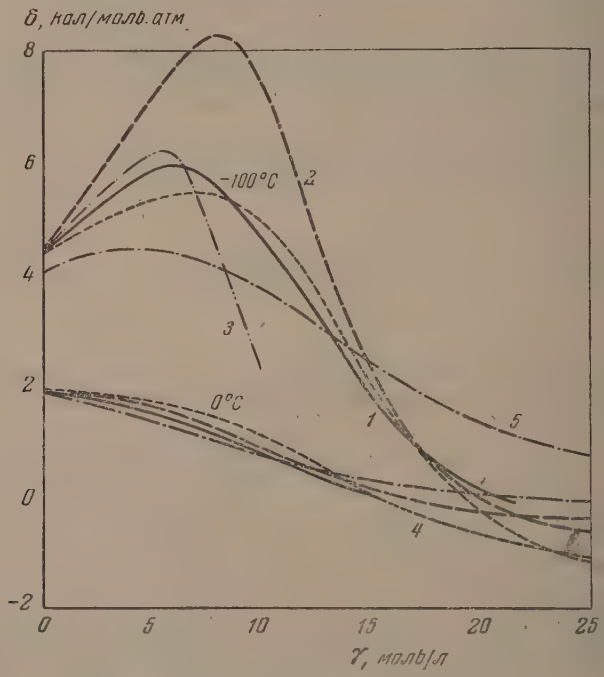


Рис. 7. Изотермический дроссельэффект воздуха. *1* — опытные данные; *2* — по уравнению (24); *3* — по уравнению (25); *4* — по уравнению (26); *5* — по уравнению Битти—Бриджмена

из наиболее точных в области $\tau>1$ среди уравнений состояния с двумя характеристическими постоянными. В табл. 3 опытные данные по сжимаемости азота [11] сопоставлены с вычисленными по различным уравнениям состояния. Сопоставление показывает, что уравнения (20) и (21) правильно отражают термические свойства реальных газов, причем первое из них не уступает в точности уравнению Битти—Бриджмена, имеющему пять постоянных.

Третий и четвертый вириальные коэффициенты имеют значения уравнение (18)

$$C=v_k^2\,(0,25-0,06\,\tau^{0,5}),$$
$$D=v_k^3\,(0,125-0,06\,\tau^{0,5}), \quad (22)$$

внение (19)

$$C = v_k^2\left(0{,}25 - \frac{0{,}83}{\tau^{1,30}} + \frac{1{,}375}{\tau^{2,60}}\right), \tag{23}$$

$$D = v_k^3\left(0{,}125 - \frac{0{,}415}{\tau^{1,30}} + \frac{0{,}688}{\tau^{2,60}} - \frac{0{,}762}{\tau^{3,90}}\right).$$

На рис. 4 нанесены для сравнения значения C / v_k^2 по этим уравнениям. графика видно, что уравнение (19) дает при низких температурах е правильные значения коэффициента.

Из уравнения (18) находим

$$\frac{\delta}{v_k} = \frac{3{,}82(1-0{,}5\rho+0{,}06\tau^{0,5}\rho^2)^2 - \tau^{1,3}(0{,}5 - 0{,}12\tau^{0,5}\rho) - 0{,}03\tau^{1,8}\rho}{\tau^{1,3}(1-0{,}06\tau^{0,5}\rho^2) - 3{,}32\rho(1 - 0{,}5\rho + 0{,}06\tau^{0,5}\rho^2)^2}. \tag{24}$$

и в уравнении (18) пренебречь поправочным членом $\frac{0{,}06\tau^{0,5}}{\varphi}$, получим

$$\frac{\delta}{v_k} = \frac{3{,}82(1 - 0{,}5\rho)^2 - 0{,}5\tau^{1,3}}{\tau^{1,3} - 3{,}32\rho(1 - 0{,}5\rho)^2}. \tag{25}$$

уравнения (19) находим

$$\frac{\delta}{v_k} = \frac{3{,}82(1 - 0{,}5\rho) - 0{,}5\tau^{1,3}}{\tau^{1,3} - 1{,}66\rho(1 - 0{,}5\rho)}. \tag{26}$$

рис. 7 произведено сравнение экспериментальных [1,10, 19] и исленных значений дроссельэффекта воздуха при 0° и — 100°С. знение показывает, что предлагаемые уравнения состояния лучше ажают калорические свойства газов, чем уравнение Битти—Бриджмена. внение (20) точнее согласуется с опытными данными при высоких ературах, а уравнение (21) — при низких.

ВЫВОДЫ

. Произведена оценка точности различных известных уравнений ояния газов и установлено необходимое число вириальных коэффи-стов точного уравнения состояния при помощи опытных данных по ермическому дроссельэффекту.

. Построены в приведенных координатах диаграммы для зависимости ермического дроссельэффекта от параметров состояния. Показано, азот, кислород и их смеси являются термодинамически подобными ствами.

Вычисленные из рассмотрения межмолекулярных сил взаимодействия ения третьего вириального коэффициента и изотермического дроссель-ekта отклоняются от экспериментальных данных при низких темпера-х ($\tau < 1{,}5$). Результаты сравнения могут оказать помощь в опреде-и более точной формы межмолекулярного потенциала.

. Предложены два простых и точных уравнения состояния для выра-ия свойств газов с неполярными молекулами. Одно из этих уравнений ставляет собой уравнение Дитеричи с измененными константами. ость предложенных уравнений, имеющих две постоянные, не ниже ости уравнения Битти—Бриджмена, имеющего пять постоянных.

ЛИТЕРАТУРА

. Г. Каганер, Кандидатская диссертация, МЭИ, 1954.
. П. Вукалович и И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных азов, Госэнергоиздат, 1948.
. H. Maron a. D. Turnbull, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 44, 1942.
. S. Pitzer, Journ. Chem. Phys., 7, 583, 1939.
. A. Guggenheim, Journ. Chem. Phys., 13, 253, 1945; Rev. Pure and Appl. hem., 3, 1, 1953.
. S. Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 3427, 1955.

7. J. S. Rowlinson, Trans. Farad. Soc., 51, 1317, 1955.
8. A. Michels, T. Wassenaar, J. M. Levelt a. W. de Graaff, Appl. Sci. Res., sec. A, 4, 381, 1954
9. Справочник физ.-хим. и технолог. величин. Техн. энциклопедия, тт. 5 и 7, 193
10. Справочник по разделению газовых смесей, под ред. Н. И. Гельперина, Госхим издат, 1953.
11. A. Michels, R. J. Lunbeck a. G. J. Wolkers, Physica, 17, 801, 195
12. J. A. Beattie, J. S. Brierley a. R. J. Barriault, Journ. Chem. Phys. 20, 1615, 1952; E. Whalley a. W. G. Schneider, Trans. ASME, 76, 100 1954.
13. J. A. Beattie, R. J. Barriault and J. S. Brierley, Journ. Chem. Phys., 19, 1222, 1951; A. Michels, T. Wassenaar A. P. Louwers, Physica, 20, 99, 1954; E. Whalley, Y. Lupiena a. W. G. Schneider Canad. Journ. Chem., 33, 633, 1955.
14. J. P. Kuenen, T. Verschoyle a. A. Th. van Urk, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 26, 49, 1923.
15. И. М. Гусак, Журн. техн. физики, 7, 796, 1937.
16. И. А. Роговая, Кандидатская диссертация, МЭИ, 1955.
17. A. Eucken u. W. Berger, Zs. techn. Phys., 15, 369, 1934.
18. Н. А. Бриллиантов, Журн. техн. физики, 18, 1113, 1948.
19. A. Michels, T. Wassenaar a. G. J. Wolkers, Appl. Sci. Res., sec. A 5, 121, 1945.
20. Г. Т. Левченко, Журн. физ. химии, 18, 453, 1944.
21. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss a. R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, J. Wiley. and Sons, N. Y., 1954.
22. J. de Boer, Reports on progr. Phys., 12, 305, 1948.

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ

В. С. Набоков, Е. Н. Палеолог и Н. Д. Томашов

Пористость является одной из основных характеристик структуры итных пленок, во многом определяющей их свойства. В настоящее мя вопрос о пористости пленок, несмотря на его большое значение, нется еще очень мало изученным. Количественная оценка пористости, знание размеров и числа пор, а также изменения этих величин в зимости от различных факторов формирования пленки, позволит ближе йти к раскрытию механизма образования пленок, установлению их и в процессе коррозии, а также поможет наметить пути для получения нок с заранее заданными технологическими свойствами.

Известные в настоящее время методы определения пористости пленок ма приближенно позволяют оценить лишь общий объем, занимаемый ами [1—7]. Непосредственные данные о размерах пор, т. е. главным азом об их диаметре, могут быть получены при помощи электронного роскопа. Следует, однако, указать, что эти исследования методически ль трудны, так как обычно требуют снятия пленки с поверхности ме-ла и могут относиться лишь к пленкам ограниченной толщины. При нении при помощи электронного микроскопа реплики с поверхности нки распределение и размеры пор соответствуют лишь поверхностному о пленки и не дают представления о ее строении в объеме. Ограничение азрешающей способности электронного микроскопа не дает возмож-и, кроме того, обнаружить в пленке поры диаметром менее 100 Å.

Опубликованные в настоящее время данные о пористости относятся ь к анодным пленкам на алюминии и совершенно отсутствуют для нок на других металлах. Анализ литературных данных показывает, что истость анодных пленок на алюминии, полученных в серной кислоте, ит в пределах 5—45% [1—3, 6,7]. Что же касается размеров пор, по последним данным [5] при анодировании алюминия в серной лоте (t = 50°C) в пленке возникают поры диаметром около 100—120 Å.

Учитывая большое практическое, а также и теоретическое значение роса о пористости пленок и принимая во внимание отсутствие в на-щее время систематических количественных исследований в этой асти, мы поставили своей задачей разработать новый метод оценки кой структуры защитных пленок, принципиально применимый к ым металлам и пленкам.

Нами был выбран адсорбционный метод измерения, который является им из основных при определении структуры пористых тел — искусст-ных и природных сорбентов. Этим методом наиболее надежно можно еделить величину удельной поверхности пленки и распределение объема по их диаметрам.

В основе указанного метода лежит способность пленки, представляю-собой пористое тело, адсорбировать газообразное или жидкое вещество, вступающее с ней в химическое взаимодействие. Для этого в вакуум-установке образец с пленкой приводился в контакт с адсорбирую-ся веществом и измерялось изменение давления в системе. Очень не-льшое количество вещества пленки и относительно слабо развитая ее ерхность делали необходимой высокую чувствительность измерений,

что достигалось малым рабочим объемом установки и относительно низкой температурой, при которой происходила адсорбция. Опыты проводились при температуре —72°С. Выбор этой температуры обусловлен малым давлением насыщенных паров изопентана (применяемого в качестве адсорбата), а также и наличием жидкой объемной фазы при этих условиях.

Для характеристики тонкой структуры пленок по адсорбционной и десорбционной ветвям полученных изотерм рассчитывалась истинная поверхность пленки, общий объем пор, процент пористости по отношению к объему пленки, число пор, а также и распределение пор по эффективным радиусам. Адсорбционный метод позволяет изучать пленки без их предварительного снятия с поверхности металла и, насколько нам известно, применяется для исследования защитных пленок впервые.

Принципиальная схема установки показана на рис. 1. Образец помещался в адсорбционную камеру *1* с вакуумной рубашкой *2*, необходимой для обеспечения постоянства холодного объема камеры. Защита образцов от паров ртути осуществлялась при помощи стеклянной ловушки *3*, в которой поддерживалась температура — 33°С. Для отделения адсорбционной камеры от измерительной части установки применялся ртутный затвор *4* с впаянными в него клапанами, что давало возможность сохранять постоянство рабочего объема установки. Система клапанов *4*, *5* позволяла производить откачку всей установки и впускать при помощи дозера требуемое количество паров адсорбирующегося вещества [8].

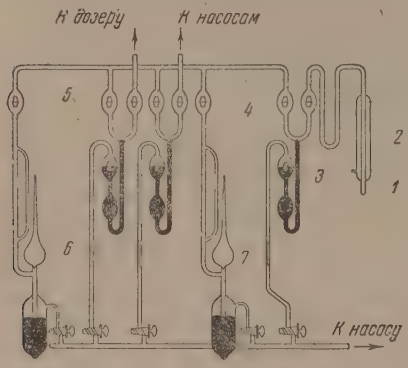


Рис. 1. Схема установки для измерения адсорбции. *1* —адсорбционная камера, в которую помещается испытуемый образец; *2* — вакуумная рубашка камеры; *3* — ловушка для задержания паров ртути; *4*, *5* — ртутные затворы с впаянными клапанами; *6*, *7* — манометры Мак-Леода

Адсорбция измерялась объемным методом по разности давлений при использовании капилляра Мак-Леода в качестве газовой бюретки [9].

В установке имелись два манометра *6*, *7* разной чувствительности. Они позволяли измерять давление от $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ до 2 *мм* рт. ст. с точностью до 1%.

Калибровка объемов системы производилась при комнатной температуре по парам изопентана, воспроизводимость этих измерений была около 1 *см*³ (0,3—0,7%).

Откачивающая система состояла из форвакуумного насоса и механического масляного насоса высокой емкости.

В наших опытах пористость пленок определялась по адсорбции паров изопентана. Выбор изопентана обусловлен относительно небольшим размером его молекулы, полной инертностью по отношению к исследуемым металлам, а также удобством работы с ним, что в первую очередь связано с подходящей величиной упругости насыщенного пара при температуре опыта [10].

В качестве объекта исследования были выбраны анодные пленки на алюминии, полученные по обычному режиму анодирования в серной кислоте, а также анодные пленки на магниевом сплаве МЛ-5, получаемые в горячем растворе щелочи. При измерениях применялись цилиндрические шлифованные образцы диаметром 5 *мм* и высотой 22 *мм*. Полная видимая поверхность такого образца составляла 3,7 *см*². Для определения веса пленки, необходимого при расчетах, после снятия изотермы адсорбции пленка удалялась с поверхности образца обработкой в соответствующем растворе*.

ПОРИСТОСТЬ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции для алюминия, анодированного в растворе 20% серной кислоты при плотности тока 1 А/*дм*² и 20°С. Защитные пленки отличались по толщине, что достигалось раз-

* Анодная пленка на алюминии снималась в растворе: 20 *г* CrO_3 + 35*г* H_3PO_4 (g = 1,7) на 1 *л* воды при температуре 95°С; на магниевом сплаве в 20% CrO_3 при температуре кипения.

и временем анодирования образца (5, 14, 20 и 60 мин.). На рисунке но, что кривые для различных пленок значительно отличаются по пре- льной величине сорбции. Особенно наглядно эта разница проявляется пленки, полученной в течение 60 мин.

Следует указать, что изотермы адсорбции на шлифованных образцах оминия без защитной пленки, т. е. в отсутствие анодирования, прак- ески сливаются с осью абсцисс, т. е. адсорбция паров изопентана на той поверхности алюминия ничтожно мала, это же относится и к маг- вому сплаву МЛ-5.

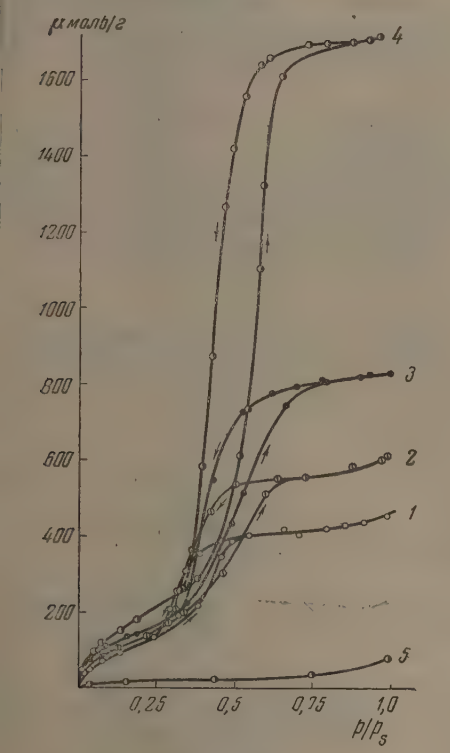


Рис. 2

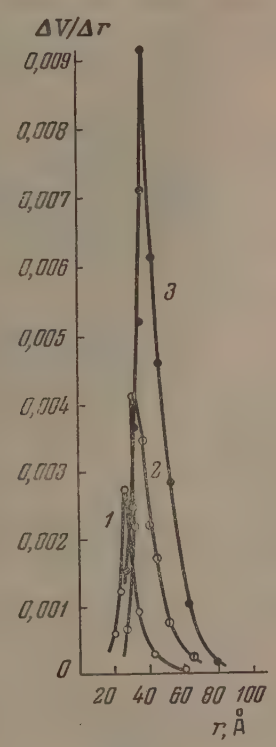


Рис. 3

. 2. Адсорбционно-десорбционные изотермы паров изопентана на алюминии, ано- ованном: *1* — 5 мин.; *2* — 14 мин.; *3* — 20 мин.; *4* — 60 мин.; *5* — 20 мин. с после- дующим наполнением в дестиллированной воде при температуре кипения

. 3. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для анодных пле- нок на алюминии; время анодирования: *1* — 5 мин.; *2* — 20 мин.; *3* — 60 мин.

Анализ полученных данных, произведенный по методу А. В. Киселева], позволяет отнести пленки, полученные при анодировании алюминия ечение 14, 20 и 60 мин., к крупно- и однороднопористым адсорбентам. отермы для этих пленок принадлежат к S-образному типу. Вслед за нальным чисто адсорбционным процессом наступает резко выраженная пиллярная конденсация, которая заканчивается полным насыщением о пленки, и сорбция резко замедляется. В результате этого на изо- ме сорбции появляется прямолинейный участок, почти параллель- й оси абсцисс. Для различных пленок начало таких участков соответ- вует разным относительным давлениям, однако все эти значения p/p_s ого меньше единицы.

Анодная пленка, полученная в течение 5 мин., по своей структуре иближается к тонко- и однороднопористым сорбентам. Поры в этой

пленке тонки, и капиллярная конденсация заканчивается в области низких значений p/p_s.

Определение истинной поверхности пленки производилось по методу полимолекулярной адсорбции Брунауера, Эммета и Теллера * [13] и по методу А. В. Киселева [13, 14]. Величины поверхности, полученные этими двумя независимыми методами расчета, практически совпадают (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика структуры окисных пленок на алюминии

Режим анодирования	Время анодирования в мин.	Вес пленки, г	Удельная поверхность: По БЭТ: $м^2/г$	Удельная поверхность: По БЭТ: $м^2$/на вес пленки	Удельная поверхность: По методу Киселева $м^2/г$	Пористость: Общий объем пор, $см^3/г$	Пористость: %	Радиус Å: Эффек. радиус пор в максимуме крив. распред.*	Радиус Å: Радиус из соотношения $D = \frac{3V}{S}$	Число пор, пор/$мм^2 \cdot 10^8$	Истинная толщина пленки**
20%-ная H_2SO_4 Плотность тока 1 А/$дм^2$ Температура 20°С	5	0,00199	24	0,048	25	0,046	17	30	29	51	1,9
То же	14	0,00267	31	0,080	28	0,062	20	35	30	51	2,0
» »	20	0,00466	36	0,168	37	0,085	28	38	37	51	4,
» »	60	0,00947	45	0,420	49	0,178	61	46	59	51	12
То же с наполнением в дистиллированной воде	20	0,0052	1,5	0,007	—	0,006	1,7	—	—	—	4,

* С поправкой на толщину слоя адсорбированного до начала гистерезиса

** Истинная толщина пленки определялась с учетом объема пор.

Данные табл. 1 показывают, что с увеличением времени анодирования от 5 до 60 мин. истинная поверхность пленки растет в пределах от 24 до 45 $м^2/г$.

Кривые распределения пор по эффективным радиусам для анодных пленок на алюминии (рис. 3) обладают ярко выраженным максимумом, показывающим, поры какого радиуса являются в данной пленке преобладающими. При построении указанных кривых было использовано уравнение Томсона — Кельвина [15]. Мы видим, что в данных пленках преобладают поры с радиусом, не превышающим 50 Å, причем с увеличением времени анодирования максимум кривых смещается в сторону пор большего радиуса. Такой порядок смещения кривых в зависимости от времени анодирования можно, повидимому, объяснить растворяющим действием электролита (серной кислоты) на пленку [16, 17]. Это растворение, по всей вероятности, сосредоточивается преимущественно по стенкам тончайших пор, которые возникли в пленке в начальный момент ее роста. С продолжением анодирования диаметр пор пленки будет, таким образом, возрастать. Одновременно с расширением пор в процессе анодирования общий объем пор, а следовательно, и процент пористости пленки также возрастают. Проведенный расчет показывает, что, несмотря на изменение диаметра пор в пленке, число их при увеличении времени анодирования от 5 до 60 мин. не меняется, оставаясь постоянным и равным $51 \cdot 10^8$ пор/$мм^2$

* Площадь, занимаемая одной молекулой изопентана в сплошном мономолекулярном слое, принята равной $55 \cdot 10^{-16}$ $см^2$ [12].

Интересные данные получены для 20-минутной анодной пленки, непосредственно после анодирования наполненной в дестиллированной воде при температуре кипения (рис. 2, кривая 5). Из приведенной кривой видно, что такая пленка по своим свойствам принадлежит уже к непористым телам, ее истинная поверхность резко уменьшается, доходя до $м^2/г$, и капиллярной конденсации не обнаруживается. Резкое уменьшение пористости анодной пленки после кипячения в дестиллированной воде, повидимому, связано с гидратацией вещества пленки и полным или частичным закрытием пор.

Эти данные находятся в хорошем соответствии с повышением защитных свойств анодных пленок после их наполнения, а также и с результатами электрохимических измерений [16, 18, 19].

ПОРИСТОСТЬ АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВЕ МЛ-5

Пленки на магниевом сплаве МЛ-5 * получались в щелочном электролите (300 $г/л$ NaOH, 20 $г/л$ Na_2SiO_3, 3 $г/л$ C_6H_5OH) при плотности тока 2,5 $А/дм^2$, 80°С и отличались временем анодирования (5, 30 и 60 мин.). Полученные результаты представлены на рис. 4 и 5 и в табл. 2. В начальной чисто

Таблица 2

Характеристика структуры гидроокисных пленок на магниевом сплаве МЛ-5

Режим анодирования	Время анодирования, мин.	Вес пленки, г	Удельная поверхность: По БЭТ: $м^2/г$	Удельная поверхность: По БЭТ: $м^2$/на вес пленки	Удельная поверхность: По методу Киселева, $м^2/г$	Пористость: Общий объем пор, $см^3/г$	Пористость: %	Радиус Å: Эффект. радиус пор в максимуме кривой распределения**	Истинная толщина пленки***, μ
твор NaOH — 300 $г/л$; SiO_3—20 $г/л$; C_6H_5OH— $/л$; плотность тока 2,5 $А/дм^2$; температура — 80°С	5	0,0023	—	0,008*	3,8	0,147	33	—	3,4
же	30	0,0118	10	0,118	11	0,087	23	490	15
»	60	0,0131	30	0,39	32	0,069	17	40	17

* Эта величина приводится из расчета поверхности по методу А. В. Киселева.
** С поправкой на толщину слоя, адсорбированного до начала гистерезиса.
*** Истинная толщина пленки определялась с учетом объема пор.

орбционной части изотермы резко отличаются по своей форме. Проденный анализ позволяет отнести анодную пленку, полученную в течение 5 мин., к неоднородно пористым сорбентам. Изотерма для этой пленки имеет капиллярно-конденсационный гистерезис и с ростом p/p_s снимается, асимптотически приближаясь к оси $p/p_s = 1$. Данная пленка еет поры, диаметр которых меняется в очень широком диапазоне, достиг такой большой величины, как 600—700 Å. Уравнение БЭТ в этом учае не выполняется, и поэтому определение поверхности пленки продилось лишь по методу А. В. Киселева [11].

Пленка, полученная на сплаве МЛ-5 в течение 30 мин., относится крупнопористым адсорбентам. Дифференциальная кривая распреде-

* Состав сплава: 7, 5—9,3% Al; 0,2—0,8% Zn; 0,15—10,5% Mn; остальное Mg

ления пор по эффективным радиусам для этой пленки обладает максимумом, однако края этой кривой еще достаточно размыты. Данная гидроокисная пленка, повидимому, еще может быть отнесена к неоднородным и крупнопористым сорбентам, но эта неоднородность выражена значительно меньше, чем у ранее рассмотренной пленки. В этом случае уравнение БЭТ хорошо выполняется и поверхность составляет 10 $м^2/г$.

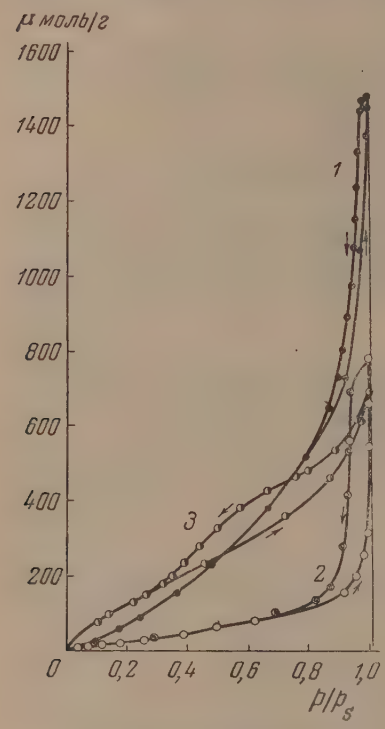


Рис. 4. Адсорбционно-десорбционные изотермы паров изопентана на сплаве МЛ 5, анодированном: *1* — 5 мин.; *2* — 30 мин.; *3* — 60 мин.

60-минутная пленка на сплаве МЛ-5 обладает достаточно большим объемом тонких пор, обеспечивающих высокую адсорбционную способность при низких давлениях, и наряду с этим имеет развитую сеть однородных пор переходных размеров.

Результаты, полученные для сплава МЛ-5, показали, что с увеличением времени анодирования диаметр пор, а также и процент пористости не увеличиваются, как это имеет место в случае анодных пленок на алюминии, а наоборот, уменьшаются.

Наряду с количественным изучением пористости поверхность пленки на сплаве МЛ-5 исследовалась также и при помощи электронного микроскопа *. Приведенные на рис. 6 фотографии внешней поверхности пленки (× 21000), качественно вполне соответствуют изложенным выше результатам.

При анализе полученных данных следует иметь в виду, что магниевый сплав МЛ-5 имеет гетерогенную структуру, а поэтому образование пленки на поверхности в начальной стадии анодирования происходит очень неравномерно. По мере увеличения времени анодирования сплошность такой пленки должна возрастать, что подтверждается приведенными фотографиями.

Сопоставление приведенных в табл. 1 и 2 величин суммарного объема пор в пленках на алюминии и сплаве МЛ-5 показывает, что в зависимости от времени анодирования эти величины (рис. 7), так же как и величины истинной поверхности пленок, изменяются не одинаково. Такое различное поведение пленок на алюминии и магнии в процессе их роста в первую очередь, повидимому, связано с тем обстоятельством, что для сплава МЛ-5 образование защитной пленки в щелочном растворе идет не непосредственно в твердой фазе, как это имеет место для алюминия, а происходит в результате кристаллизации гидроокиси магния из пересыщенного раствора в непосредственной близости от поверхности металла. Следует также иметь в виду, что растворимость $Mg(OH)_2$ в щелочном растворе очень невелика, тогда как анодная пленка на алюминии в серной кислоте легко растворяется.

На основании полученных результатов можно считать, что адсорбционный метод может быть использован для количественной характери-

* Исследование электронным микроскопом проведено в Лаборатории поверхностных слоев Ю. М. Полукаровым.

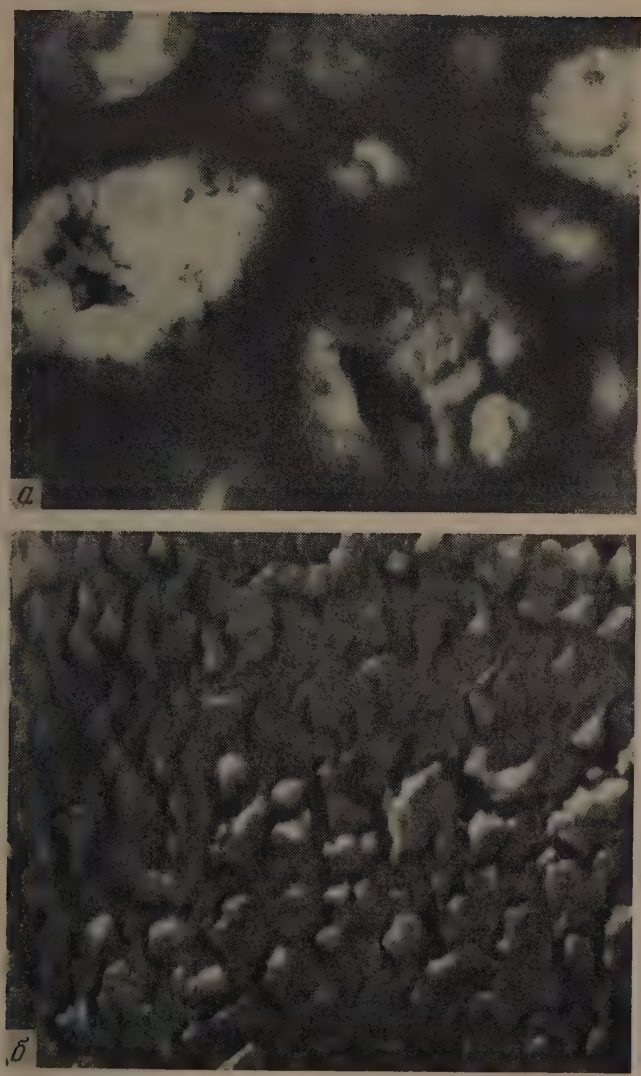


Рис. 6. Строение пленки на сплаве МЛ-5. Снимок получен на электронном микроскопе (×21000). *а* — время анодирования 5 мин.; *б* — время анодирования 30 мин.

ки тонкого строения пленок и позволяет получать данные, представляю- интерес при изучении механизма роста защитных пленок на металлах. од может быть принципиально применен для любой фазовой защитной нки при условии возможности определения ее веса или толщины.

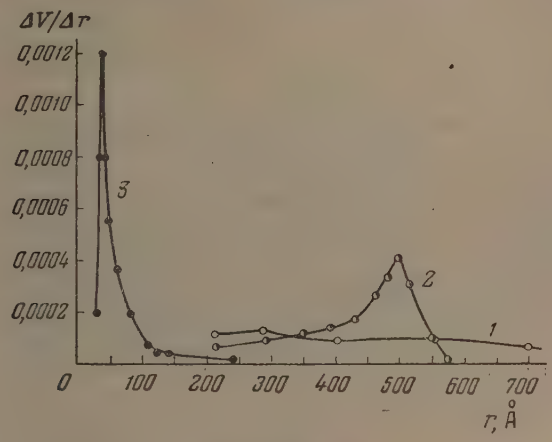


Рис. 5. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для пленок на сплаве МЛ-5. Номера кривых те же, что и на рис. 4

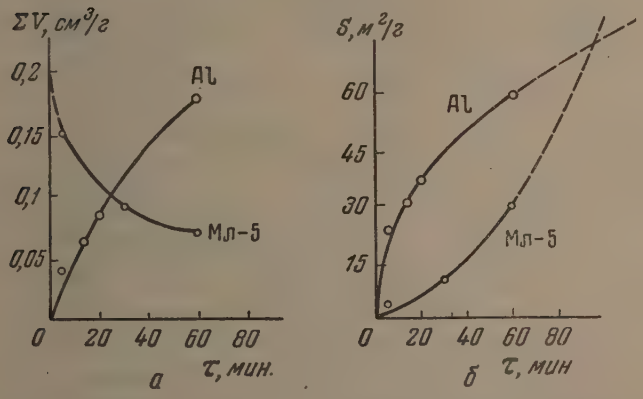


Рис. 7. Сравнение свойств и строения анодных пленок на алюминии и сплаве МЛ-5: *а* — изменение суммарного объема пор в зависимости от времени анодирования; *б* — изменение истинной поверхности пленки в зависимости от времени анодирования

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Киселеву и Н. Авгуль за ценные советы и постоянный интерес при выполнении тоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Разработан адсорбционный метод и создана установка, позволяю- получать количественные характеристики тонкого строения защит- к пленок, находящихся непосредственно на металлах.
2. Исследование анодных пленок на алюминии показало, что с уве- ением времени анодирования (от 5 до 60 мин.) истинная поверхность

пленки растет. Одновременно увеличивается диаметр пор, в то время как число их в процессе анодирования не меняется. Общий объем пор, а следовательно, и процент пористости пленки также возрастают. Эти данные указывают на растворение стенок тончайших пор в процессе анодирования под влиянием электролита 20% H_2SO_4.

Наполнение анодной пленки на алюминии в горячей дестиллированной воде резко уменьшает пористость; после наполнения пленка становится уже непористой, истинная поверхность ее резко уменьшается.

3. Изучение анодной гидроокисной пленки на магниевом сплаве МЛ-5 показало, что с увеличением времени анодирования (от 5 до 60 мин.) истинная поверхность пленки заметно растет. По абсолютному значению величина поверхности оказывается, однако, в этом случае значительно меньше, чем для пленки на алюминии. Средний диаметр пор, а также и процент пористости в процессе анодирования уменьшаются. Данный характер изменения пористости гидроокисной пленки на сплаве МЛ-5 во времени объясняется структурной неоднородностью сплава.

4. Указанный метод принципиально может быть применен для любой фазовой пленки при условии возможности определения ее веса или толщины, а также, повидимому, и для гальванических покрытий.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
19.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, Изд-во АН СССР, 1944.
2. Н. Д. Томашов и А. В. Бялобжеский, Сборник «Исследование по коррозии металлов», т. 2, стр. 17, Изд-во АН СССР, 1951.
3. А. Н. Туманов и Н. А. Макаров, Получение оксидных пленок с повышенными защитными свойствами на обшивочном материале из алюминиевых сплавов, Оборонгиз, 1949, стр. 75.
4. H. Fischer u. F. Kurz, Korr. u. Metallsch., 18, № 2, 42, 1942.
5. J. Keller, M. S. Hunter a. D. L. Robinson, Journ. Electrochem. Soc., 100, № 9, 411, 1953.
6. W. Baumann, Zs. phys., 111, № 11—12, 708, 1939.
7. Theodor Rummel, Zs. Phys., 99, 518, 1936.
8. В. П. Древинг, А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 349, 1952.
9. L. A. Wooten a. C. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1, 113, 1943.
10. А. В. Киселев и В. В. Куличенко, Журн. физ. химии, 29, 663, 1955.
11. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452, 1949.
12. S. G. Rossini, Selected Values of Physical and Thermodynamics Properties of Hydrocarbons, Pitsburgh, 1953, 319—320.
13. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, Журн. физ. химии, 22, 1, 1073, 1948.
14. А. В. Киселев, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
15. С. П. Жданов, Сб. «Методы исследования структуры пористых и высокодисперсных тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 114.
16. Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Журн. общ. химии, 9-10, 433, 1942.
17. Н. Д. Томашов, Вестн. инж. и техн., 2, 59, 1946.
18. Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк и Н. И. Исаев, Проблемы коррозии и защиты металлов, Изд-во АН СССР, 1956, стр 209.
19. Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 325, 1944.

КИНЕТИКА ТЕМНОВОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

А. И. Розловский

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИСТИННЫХ ТЕМПЕРАТУРНОГО И БАРИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТОВ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

Независимость нормальной скорости пламени от давления в простейшем варианте теории нормального горения считается указанием на второй порядок реакции в пламени. При этом, однако, не учитывается влияние изменения давления на температуру горения диссоциированных продуктов реакции. Введем соответствующую поправку, пользуясь методом, применявшимся для смесей $NO + H_2$ [1].

Суммарный порядок реакции в пламени s определяется выражением *

$$s = 2\left[\left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln p}\right)_{T_b = \mathrm{const}} + 1\right]. \qquad (1)$$

Стоящая в скобках производная вычисляется из условия

$$\left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln p}\right)_{T_b = \mathrm{const}} = \frac{d \ln u_n}{d \ln p} - \left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln p}\right)'. \qquad (2)$$

Первое слагаемое в правой части (2) находится из опыта; второе, характеризующее только ту часть барического коэффициента скорости пламени, которая обусловлена изменением температуры горения, определяется при помощи уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln p}\right)' = \frac{d \lg u_n}{d\,(1/T_b)}\,\frac{d\,(1/T_b)}{d \lg p}. \qquad (3)$$

Первая производная в правой части (3) была определена экспериментально; ее значения приведены в предыдущей статье. Второй сомножитель может быть вычислен по данным термодинамических расчетов, представленных на рис. 1; его средние значения для исследованных интервалов изменения давления приведены ниже:

γ	0,500	0,600	0,700	0,800	0,823
$-d\,(10^5/T_b)/d \lg p$	2,16	4,20	5,47	3,07	2,05

Принимаем для всех четырех исследованных смесей с $\gamma \geqslant 0{,}720$, $d \lg u_n / d\,(1/T_b) = -3{,}50 \cdot 10^3$ (значение для смеси с $\gamma = 0{,}720$ при $p = 0{,}2$ *ата*), поскольку в этой области температурный коэффициент практически постоянен; принимаем далее $d \ln u_n / d \ln p = -0{,}207$ для $\gamma = 0{,}823$. Интерполируя значения $d\,(1/T_b)/d \ln p$ на основании вышеприведенных данных, находим при помощи уравнений (1)—(3):

* Условные обозначения даны в [2].

γ	0,500	0,720	0,762	0,797	0,823
$(\partial \ln u_n / \partial \ln p)'$	0,0484	0,188	0,165	0,112	0,0714
s	1,90	1,62	1,67	1,77	1,44

Таким образом у хлороводородных смесей со слабо диссоциированными продуктами сгорания порядок реакции оказывается близким к полуторному, в соответствии с рассмотренными в [3] механизмом реакции и закономерностями предпламенной кинетики.

Вычислим истинные эффективные значения энергии активации в пламени. В работе [4] отмечалось, что неучет зависимости от температуры предэкспоненциального множителя в уравнении для скорости пламени может существенно искажать эффективное значение энергии активации. Введем соответствующие уточнения в наши расчеты, полагая, что реакция имеет первый порядок по водороду и половинный по хлору.

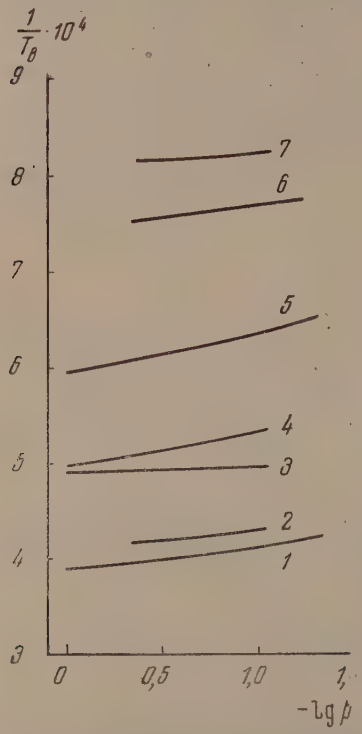


Рис. 1. К определению истинного барического коэффициента скорости пламени в смесях H_2+Cl_2: *1*—$\gamma=0,5$; *2* — $\gamma=0,4$; *3* — $\gamma=0,3$; *4* — $\gamma=0,6$; *5* — $\gamma=0,7$; *6* — $\gamma=0,8$; *7* — $\gamma=0,823$

Уточненное уравнение для скорости горения имеет вид [5,4]:

$$u\rho = \sqrt{\frac{2n_1! F \lambda_m \theta^{s_1+1} \Phi_m}{a_{01} c_m (T_b - T_0)^{s_1+1} \vartheta^{s_1}}}. \qquad (4)$$

Здесь λ — теплопроводность, c — удельная теплоемкость смеси газов, Φ — скорость реакции в пламени, a — безразмерная концентрация (граммов компонента на грамм смеси), $\theta = RT_b^2/A$ — характеристический интервал температуры, $\vartheta = Dc\rho/\lambda$ — отношение коэффициентов диффузии и температуропроводности, индекс 1 относится к недостающему компоненту смеси, 2 — к избыточному, 0 — к исходному отношению, λ_m, $c_m = \lambda$, $c\ (T = T_b,\ a_1 = 0)$; $\Phi_m = \Phi\ (T = T_b,\ a_1 = a_{01})$; $F = \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right)^{s_2}$, где z — молярная доля соответствующего компонента.

В смесях $H_2 + Cl_2$, у которых доля α заменена продуктами сгорания, при $\gamma > 0,5$ (избыток хлора) $s_1 = 1$, $s_2 = 0,5$,

$$F = \sqrt{1 - \frac{1-\gamma}{\gamma + \frac{\alpha}{1-\alpha}(2\gamma - 1)}}; \qquad (5)$$

при $\gamma < 0,5$ $s_1 = 0,5$, $s_2 = 1$,

$$F = 1 - \frac{\gamma}{(1-\gamma) + \frac{\alpha}{1-\alpha}(1 - 2\gamma)}. \qquad (6)$$

Обозначая через a_{0i}^0 и a_{0i} начальные концентрации до и после разбавления продуктами сгорания соответственно, запишем

$$a_{0i} = a_{0i}^0 (1 - \alpha). \qquad (7)$$

Учитывая зависимость эффективных концентраций компонентов от мпературы горения и разбавления смеси, принимаем

$$\Phi_m \sim a_{01}^{s_1} a_{02}^{s_2} \left(\frac{1}{T_b}\right)^{s_1+s_2} e^{-A/RT_b} \sim \left(\frac{1-\alpha}{T_b}\right)^{s_1+s_2} e^{-A/RT_b}. \quad (8)$$

Поскольку предполагается, что

$$c_m (T_b - T_0) = a_{01} h, \quad (9)$$

е h — тепловой эффект реакции на грамм недостающего компонента,

$$a_0 c_m (T_b - T_0) = (a_{01}^0)^2 h (1-\alpha)^2. \quad (10)$$

Величина λ_m зависит только от температуры горения, поскольку состав родуктов реакции не меняется при разбавлении. Можно считать, что $\sim \sqrt{T_b}$, поскольку константа Сезерленда много меньше температуры рения. Так же как и в [1], принимаем, что параметр ϑ не зависит от

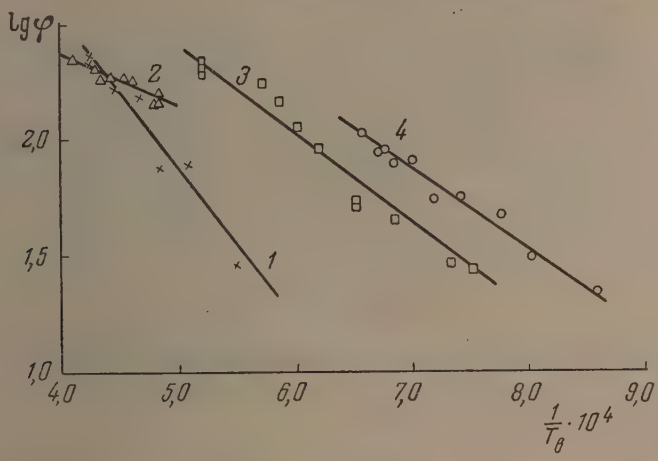


Рис. 2. Определение истинного температурного коэффициента скорости пламени в смесях $H_2 + Cl_2$: *1* — $\gamma = 0{,}396$; *2* — $\gamma = 0{,}500$; *3* — $\gamma = 0{,}598$; *4* — $\gamma = 0{,}720$

мпературы и давления и для серии опытов с постоянным a_{01}^0 остается изменным.

Используя полученные выражения, находим из уравнения (4)

$$e^{-A/RT_b} = \text{const} \frac{u_n^2 (1-\alpha)^{2-s_1-s_2} (T_b - T_0)^{s_1}}{F T_b^{2,5+s_1-s_2}} = \text{const}\ \varphi. \quad (11)$$

Величина $d \lg \varphi / d (1/T_b)$, которая может быть вычислена на основании учения зависимости $u_n(\alpha)$ и результатов термодинамических расчетов, лжна определять истинную эффективную энергию активации реакции пламени. На рис. 2 представлены результаты описанных выше опытов.

Из графиков рис. 2 видно, что, как и для приближенной зависимости $u_n - (1/T_b)$, экспериментальные точки, описывающие горение всех следованных смесей, удовлетворительно укладываются на прямые, наклона которых могут быть вычислены следующие значения A:

γ	0,396	0,500	0,598	0,720
A, *ккал/моль*	66,7	15,1	34,3	32,0

Из сопоставления данных настоящей и предыдущей [2] работ следует, что значения A' и A у хлороводородных смесей мало различаются между собой. Для обеих исследованных смесей с избытком хлора A имеет одинаковое значение, близкое к найденному для предпламенной реакции [3].

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ИЗБЫТОЧНОГО КОМПОНЕНТА ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ

Сложность кинетических закономерностей в этих сериях опытов не дает возможности их исчерпывающей расшифровки. Скорости пламени необходимо пересчитать к стандартной температуре горения T_b^0, соответствующей (по содержанию недостающего компонента) основной бинарной смеси $H_2 + Cl_2$. Аналогичным индексом будем обозначать и другие величины, отвечающие $\beta = 0$. При вычислении $u_n' = u_n(T_b^0)$ по уравнению

$$u_n' = u_n \cdot 10^{B'\left(\frac{1}{T_b^0} - \frac{1}{T_b}\right)}, \tag{12}$$

где $B' = d \lg u_n / d(1/T_b)$, для значений B' приходится принимать найденные ранее опытные значения, т. е. $-3{,}50 \cdot 10^4$ *град* для $a = 0{,}294$ и 0,177 и $-6{,}60 \cdot 10^4$ *град* для $b = 0{,}369$.

Замена избыточного компонента хлористым водородом изменяет, помимо температуры горения, еще теплопроводность, средний молекулярный вес смеси и параметр F. Пренебрегая влиянием диссоциации продуктов сгорания и принимая для средней теплопроводности смеси логарифмическую зависимость от состава

$$\lg \lambda_m = \sum z_i \lg \lambda_i, \tag{13}$$

найдем

$$\lambda_m / \lambda_m^0 = (\lambda_{HCl} / \lambda_{Cl_2})^\beta \text{ для } \gamma > 0{,}5, \tag{14}$$

$$\lambda_m / \lambda_m^0 = (\lambda_{HCl} / \lambda_{H_2})^\beta \text{ для } \gamma < 0{,}5. \tag{15}$$

Поскольку

$$\rho / \rho^0 = \overline{M} / \overline{M}^0;\ c_m = C_0 / \overline{M}, \tag{16}$$

где M — средний молекулярный вес смеси, C_0 — ее средняя молярная теплоемкость,

$$\frac{\vartheta^0}{\vartheta} = \frac{\lambda_m\, c_m^0\, \rho^0}{\lambda_m^0\, c_m\, \rho} = \left(\frac{\lambda_{HCl}}{\lambda_{Cl_2 \text{ или } H_2}}\right)^\beta \frac{C_0^0}{C_0}. \tag{17}$$

Исходя из полученных соотношений, находим из (4)

$$\pi = \frac{u_n'}{u_n^0} = \sqrt{\left(\frac{C_0^0}{C_0}\right)^{s_1+1} \left(\frac{\overline{M}^0}{\overline{M}}\right)^{s_1+s_2} \left(\frac{\lambda_{HCl}}{\lambda_{Cl_2 \text{ или } H_2}}\right)^{\beta(s_1+1)} \frac{F}{F^0} \left(\frac{z_2}{z_2^0}\right)^{s_2}}. \tag{18}$$

При использовании (18) имеем в виду, что при $\gamma > 0{,}5$

$$F = \sqrt{1 - \frac{z_1}{1 - z_1 - \beta}}, \tag{19}$$

$$\frac{C_0}{C_0^0} = 1 - \beta \frac{C_{Cl_2} - C_{HCl}}{C_0^0}, \tag{20}$$

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}^0} = 1 - \beta \frac{M_{Cl_2} - M_{HCl}}{\overline{M}^0}; \tag{21}$$

$\gamma < 0{,}5$

$$F = 1 - \frac{z_1}{1 - z_1 - \beta}; \tag{22}$$

$$\frac{C_0}{C_0^0} = 1 + \beta \frac{C_{HCl} - C_{H_2}}{C_0^0}; \tag{23}$$

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} = 1 + \beta \frac{M_{HCl} - M_{H_2}}{\overline{M}_0}. \tag{24}$$

Очевидно, что величины s_1 и s_2 в рассматриваемых сериях опытов огут определяться раздельно. Далее, не приходится рассчитывать на ьшую точность вычислений. Помимо обычных приближений теории мального горения, усугубляемых неравенством D и $\lambda/c\rho$, возможны ешности, связанные с учетом диффузии их исходных компонентов, но не активных гров, с упрощенным вычислением отноше- ϑ^0/ϑ и ненадежностью значений λ_m. Для едних, на основании приводимых А. М. Мар- чем [6] данных, принимаем

$$(\lambda_{HCl}/\lambda_{Cl_2})_m = 1{,}94; \qquad (\lambda_{HCl}/\lambda_{H_2})_m = 0{,}12.$$

На рис. 3, 4 и 5 представлены зависимости ериментальных и вычисленных значений π одержания хлористого водорода, которые сех трех сериях опытов имеют лишь при- ительно подобную форму. Результаты опи- ых опытов подтверждают отсутствие специ- ского влияния на реакцию хлористого рода, который вне высокотемпературной сти сильной диссоциации действительно ывается инертным разбавителем.

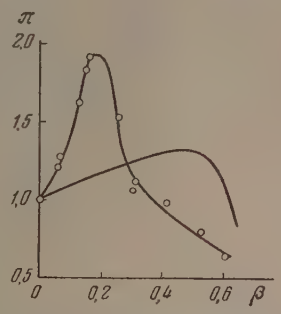
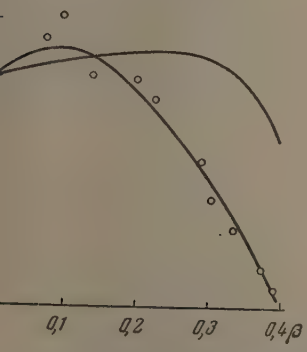


Рис. 3. Влияние частичной замены избыточного хлора хлористым водородом на скорость пламени для смесей с $a = 0{,}177$

Так как величина π во всех трех сериях опытов слабо зависит от β, за ючением смесей, наиболее близких к стехиометрическим, мы лишены



4. Влияние частичной замены точного хлора хлористым водо- на скорость пламени для сме- сей с $a = 0{,}294$

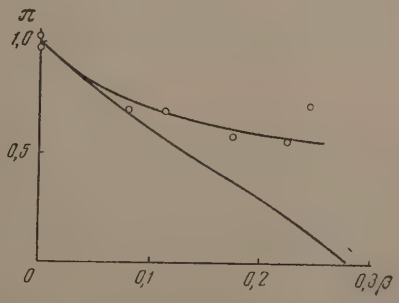


Рис. 5 Влияние частичной замены избыточного водорода хлористым водородом на скорость пламени для смесей с $b = 0{,}369$

ожности делать более определенные и далеко идущие выводы из льтатов рассматриваемых измерений. Изучаемая зависимость u_n от ожания избыточного компонента маскируется рядом побочных за- мостей, в первую очередь влиянием непостоянства температуры

горения. При введении соответствующих поправок слабая основная изучаемая зависимость осложняется влиянием неизбежных погрешностей вводимых поправок, что препятствует получению количественных выводов о порядке реакции по каждому из компонентов раздельно.

АБСОЛЮТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

Найденные в предыдущих разделах закономерности позволяют предположить, что кинетика реакции в пламенах хлороводородных смесей с избытком хлора остается той же, что и в предпламенной области. Исходя из этого, произведем сопоставление вычисленных и экспериментальных абсолютных значений скорости пламени при стандартном давлении 0,2 *ата* для бинарных смесей, рассмотренных ранее.

Следует учесть, что величина λ_m в числителе правой части (4) берется для продуктов сгорания при $T = T_b$. С другой стороны, поскольку мы считаем отношение ϑ не зависящим от температуры, а значение D может быть оценено только для комнатной температуры, величину λ, входящую в выражение для ϑ, мы будем относить к 273° K и аналогичному составу.

Для смесей с $\gamma > 0{,}5$ $s_1 = 1$ и уравнение (4) принимает вид:

$$u_n = \frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{2F\lambda_m\theta^2\Phi_m}{a_{01}c_m(T_b - T_0)^2\vartheta}} = \frac{RT_0}{p}\sqrt{\frac{2F\lambda_m\theta^2\Phi_m}{(1-\gamma)^2 M_{H_2}Q(T_b - T_0)\vartheta}}, \quad (25)$$

где $Q = 44{,}12$ *ккал/моль* — тепловой эффект реакции на моль недостающего компонента.

В соответствии с установленными в [3] закономерностями можно считать

$$\Phi_m = 2k_w(T_b)M_{H_2}\sqrt{N_0}(1-\gamma)\sqrt{\gamma}\left(\frac{p}{RT_b}\right)^{3/2}, \quad (26)$$

где k_w — эффективная константа скорости реакции, N_0 — число Авогадро. Значение k_w, найденное в [3] из механизма предпламенной реакции, следует уточнить, учитывая величину вероятностного фактора элементарной реакции $Cl + H_2$ $j = 0{,}18$ [7]. При этом

$$k_w = 5{,}8\sqrt{T}e^{-34650/RT}\ см^{3/2}сек^{-1}. \quad (27)$$

Далее запишем

$$\vartheta = \frac{D[2(1-\gamma)C_{HCl} + (2\gamma - 1)C_{Cl_2}]}{\lambda_{273}R\,273}, \quad (28)$$

имея в виду, что значения C и D берутся для 273° K и $p = 1$ *ата*.

Подставляя в (25) значения Φ_m и ϑ и учитывая, что $F = \sqrt{1 - \frac{1-\gamma}{\gamma}}$, найдем

$$u_n = \sqrt{\frac{4\sqrt{2\gamma - 1}\,\theta^2 k_w(T_b)T_0^2 273\lambda_m\lambda_{273}}{(1-\gamma)[2(1-\gamma)C_{HCl} - (2\gamma-1)C_{Cl_2}](T_b - T_0)QD}\left(\frac{N_0R^3}{pT_b^3}\right)^{1/2}}. \quad (29)$$

На основании уравнения Сезерленда считаем

$$\lambda_m \approx \lambda_{273}\frac{273 + B}{273^{3/2}}\sqrt{T_b}, \quad (30)$$

где B — константа Сезерленда.

Учитывая (13), принимаем

$$\lambda = \lambda_{HCl}^{2(1-\gamma)} \lambda_{Cl_2}^{2\gamma-1}. \tag{31}$$

юда получаем окончательное выражение для абсолютного значения ости пламени в смесях с $\gamma > 0{,}5$:

$$u_n = \sqrt{\frac{4\sqrt{2\gamma-1}\,\lambda_{HCl}^{4(1-\gamma)}\lambda_{Cl_2}^{2(2\gamma-1)}\theta^2 k_w(T_b)\,T_0^2\,(273+B)}{(1-\gamma)\,[2(1-\gamma)\,C_{HCl}+(2\gamma-1)\,C_{Cl_2}](T_b-T_0)\,T_b QD\left(\frac{N_0R^3}{p273}\right)^{1/2}}}. \tag{32}$$

ласно приводимым А. М. Маркевичем данным, при 273°К $\lambda_{HCl} = 3{,}52\cdot10^{-5}$, $= 1{,}83\cdot10^{-5}$ *кал/см секград*. Далее, принимаем $D = 0{,}50$ *см²/сек*, $= 6{,}95$, $C_{Cl_2} = 8{,}08$ *кал/моль град.*, $B = 240$. Подставляя в (32) зна- ия физико-химических констант и учитывая, что $p = 0{,}2$ *ата*, находим

$$u_n = 4{,}92\sqrt{\frac{\sqrt{2\gamma-1}\,T_b^{3,5}}{(1-\gamma)\,(2{,}575+\gamma)\cdot10^{1,136\gamma+7575/T_b}\,(T_b-273)}}. \tag{33}$$

Результаты вычислений представлены на рис. 6 работы [2] (кривая *A*). видно из рисунка, результаты эксперимента и расчета практически адают, и погрешность вычислений (по случайному совпадению) даже ше возможной для существующих неточностей теории и наших све- й о физико-химических свойствах компонентов реакции. Заметные ождения начинаются вблизи стехиометрического состава, где наша цепция перестает быть справедливой. Совпадение вычисленных и ериментальных значений u_n обусловлено простотой механизма и льностью кинетики реакции хлороводородной смеси. Эти условия олили провести далекую экстраполяцию кинетических характери- , в частности, константы скорости реакции от исследованной обла- температур порядка 500—600°К до температуры горения.

Формальное распространение результатов вычислений абсолютных ений u_n на область смесей с избытком водорода представляется неце- образным. Горение этих смесей, повидимому, имеет существенно чный механизм, и для его описания нельзя механически применять тическое уравнение, основанное на представлении о равновесной оциации хлора в зоне реакции.

МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ И УСЛОВИЯХ ЗАРОЖДЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Результаты измерений барического и температурного коэффициентов ости пламени подтверждают предположение о том, что реакция в пла- х смесей с избытком хлора имеет тот же механизм, что и в предпла- ой области. В этих пламенах успевает осуществиться равновесная фциация хлора.

еличина энергии активации для смеси с избытком водорода наводит ысль о том, что образование атомов хлора здесь осуществляется по ому механизму, причем ее значение соответствует неравновесной фциации хлора, происходящей при двойных соударениях с энер- $\geqslant 57$ *ккал/моль*, расщепляющих молекулу хлора. Теоритическое ение $A = 63$ *ккал/моль*, составленное из суммы энергии диссоциации а и энергии активации медленной элементарной реакции $Cl + H_2$ — *кал/моль*, близко к экспериментальному значению 66,7 *ккал/моль*.

Далее надо иметь в виду, что образование атомарного хлора при горении смесей с $\gamma > 0{,}5$ возможно в любой области пламени, где температура достаточно высока, в том числе и в самих продуктах реакции, с последующим диффузионным переносом активных центров в зону реакции. При избытке же водорода атомы хлора могут образовываться лишь в узкой области, так как в зоне, где температура близка к T_b, концентрация как атомарного, так и молекулярного хлора практически равна нулю, а при низких температурах число активных соударений еще мало. Поэтому равновесная диссоциация хлора в смесях с избытком водорода, естественно, затрудняется.

Наиболее трудная часть проблемы о механизме реакции в пламени заключается в определении пути, по которому осуществляется равновесная диссоциация хлора. Как известно, рассмотрение макрокинетических закономерностей какой-либо цепной реакции обычно не дает непосредственной возможности определения ее механизма и приводит к построению гипотетических неоднозначных реакционных схем. В противовес этому предельная простота системы H — Cl и изученность кинетики ее элементарных стадий делают число возможных допущений о механизме реакции минимальным и облегчает их проверку.

Учитывая высокую температуру зоны реакции, мы уже не можем безусловно исключить диссоциацию хлора при двойных соударениях $M + Cl_2$, как это делалось для низкотемпературного процесса. Однако такое решение вопроса не будет достаточным, поскольку из анализа условий самовоспламенения [7] очевидна необходимость существования при умеренных температурах некоторого механизма разветвлений цепей, обеспечивающих прогрессивное возрастание концентрации активных центров при изотермическом режиме. Эти разветвления будут осуществляться при протекании реакции в пламени.

Выдвигались следующие предположения о возможных механизмах разветвлений.

1. Диссоциация хлора в холодной хлороводородной смеси под влиянием излучения из ранее сгорающих слоев.

2. Диссоциация хлора при тройных соударениях

$$H + 2Cl_2 = HCl + 3Cl - 12{,}6 \text{ ккал/моль (при 1600° K)}. \qquad (T)$$

Можно полагать, что вероятность этого процесса сравнительно велика в связи с высокой экзотермичностью реакции $H + Cl_2$ (46,6 *ккал/моль* при 1600° K).

3. Диссоциация хлора при соударениях с возбужденными молекулами HCl^*, образующимися при экзотермической реакции $H + Cl_2$:

$$H + Cl_2 = HCl^* + Cl; \quad HCl^* + Cl_2 = HCl + 2Cl. \qquad (E)$$

Автофотохимический механизм [схема (1)] представляется маловероятным потому, что элементарный акт эмиссии не может передать больше энергии, чем освобождается при экзотермической стадии $H + Cl_2$, а это количество недостаточно для диссоциации хлора при комнатной температуре. Далее, если рассеивание энергии возбужденных молекул хлора после абсорбции происходит за время, малое по сравнению со временем распространения пламени, что наиболее вероятно, то поглощение света оказывается эквивалентным известному увеличению теплопроводности смеси. Очевидно, что последнее не вносит заметных искажений, о чем свидетельствует совпадение экспериментальных и вычисленных значений u_n. Если же рассеивание энергии происходит медленно, то скорость пламени на протяжении его пути не может оставаться постоянной ввиду нестационарности условий поглощения света, что не имеет места.

В дальнейшем необходимо учитывать указание Райса [8] на то, что и диссоциации брома и иода предэкспоненциальный множитель конанты скорости реакции $M + HaI_2$ превосходит вычисляемый по формуле нетической теории газов (для эффективных поперечников, найденных вязкости газов) в 100 раз. Эта особенность обусловлена существенным ергетическим отличием молекулы галоида в состоянии, предшествуюм диссоциации, от нормального. Для оценки величины константы скости реакции $M + Cl_2 \xrightarrow{kd} M + 2Cl$ воспользуемся данными Рабинона и Вуда [9, 10] о кинетике рекомбинации атомарных брома и иода при ойных соударениях с различными газами (M), определяя соответствуюе значение константы рекомбинации k_a для хлора экстраполяцией. Поскольку нас интересуют смеси с избытком хлора, свойства рекомнирующей третьей частицы M должны быть средними между свойства- HCl и Cl $\left[\sqrt{k_a(HCl)\,k_a(Cl_2)}\right]$.

В случае рекомбинации брома $k_a \cdot 10^{32} \approx 20$ *см⁶/сек* для $M = Br_2$ и 3,2 для $= O_2$ (последний наиболее близок по физическим свойствам к HCl сре- изученных газов). На основании данных Рабиновича и Вуда можно итать $k_a(Br)/k_a(J) \approx 0{,}30$. Полагая, что и отношение $k_a(Cl)/k_a(Br)$ еет то же значение, найдем для рекомбинации $Cl + Cl + M$, $k_a \cdot 10^{32} =$ 2,4 *см⁶/сек*.

Величину k_d находим из соотношения $k_d(Cl)/k_a(Cl) = K_{Cl_2}$, где $K_{Cl_2} = n_{Cl}\sqrt{n_{Cl_2}}$ — константа диссоциации хлора. Так как $K_{Cl_2} = ge^{-L/2RT}$, где $= 56{,}9$ *ккал/моль* — теплота диссоциации хлора, $g = 2{,}1 \cdot 10^{12}$ *см*$^{-3/2}$, а ергию активации рекомбинации обычно считают равной нулю, $k_d(Cl) =$ $1{,}1 \cdot 10^{-7} e^{-L/2RT}$ *см³/сек*. Сравнивая эту величину с вычисляемой по слу соударений $M + Cl_2$ ($M = HCl + Cl_2$) при 1600° K, найдем, о, константа скорости диссоциации хлора превосходит вычисляемую из ементарной теории в $\omega = 230$ раз.

Механизм «энергетических» разветвлений сходен с предлагавшимся период разработки цепной теории) Н. Н. Семеновым [11] механизмом ложительного взаимодействия цепей, с тем отличием, что не требует новременного участия двух возбужденных молекул HCl^* ($HCl^* + HCl^* + Cl_2 = 2HCl + 2Cl$), которое, как было установлено в дальнейшем рабоми школы Н. Н. Семенова, вряд ли может реализоваться. В то же емя этот механизм сходен и с механизмом тримолекулярных разветвлей *2* с той существенной разницей, что одно тройное соударение замеется двумя последовательными двойными. «Энергетические» разветвлея могут иметь место при условии достаточной продолжительности изни возбужденной молекулы HCl^*: если последняя соизмерима со временем между соударениями молекул рассматриваемой смеси.

Мы не будем пока пытаться дать строгое количественное обоснование зможности равновесной диссоциации хлора в пламени, а произведем шь выбор между альтернативными механизмами тримолекулярных и нергетических» разветвлений. Если протекание тримолекулярной реакии разветвления (T) требует энергии активации A_p, нижним значением торой следует считать 12,6 *ккал/моль*, скорость образования атомарного лора по этому механизму составляет

$$(dn_{Cl}/dt)_T = 3k_T n_H n_{Cl_2}^2 e^{-A_p/RT}, \qquad (34)$$

е k_T — константа тройных соударений $H + Cl_2 + Cl_2$, включающая мноитель, аналогичный ω. Соответственно для «энергетического» механизма ходим

$$(dn_{Cl}/dt)_E = 3\ k_E n_{HCl^*} n_{Cl_2} e^{-A'_p/RT}, \qquad (35)$$

е k_E — константа двойных соударений $HCl^* + Cl_2$.

Можно полагать, что $A_p = A'_p$, поскольку энергетические соотношения при расчленении реакции $H + 2Cl_2$ на две стадии остаются неизменными. Поскольку HCl^* в основном дезактивируется путем соударений, а не спонтанной эмиссии, в квазистационарном состоянии

$$dn_{HCl^*}/dt = k_2 n_H n_{Cl_2} - \varepsilon k^* n_{HCl^*} n_M = 0. \quad (36)$$

Здесь k_2 — известная [7] константа скорости реакции $H + Cl_2$, k^* — константа двойных соударений $HCl^* + M$, ε — вероятность дезактивации HCl^* при соударениях; в дальнейшем принимаем $\varepsilon = 1$, что дает нижнюю границу скорости образования атомарного хлора по механизму «энергетических» разветвлений. Уравнения (35) и (36) дают

$$\left(\frac{dn_{Cl}}{dt}\right)_E = 3\left(\frac{k_E k_2}{k^*}\right) n_H \left(\frac{n^2_{Cl_2}}{n_M}\right) e^{-A_p/RT}, \quad (37)$$

$$\frac{(dn_{Cl}/dt)_E}{(dn_{Cl}/dt)_T} = \frac{k_E k_2}{k^* k_T n_M}. \quad (38)$$

Вследствие возбужденного состояния молекулы HCl^* множитель ω в выражении для k_E должен быть больше, чем для k_T, однако аналогичная поправка должна быть введена и выражение для k^*, также характеризующую соударения HCl^*. Учитывая эти обстоятельства и используя формулы кинетической теории газов, найдем

$$\frac{k_E k_2}{k^* k_T n_M} = \frac{j e^{-2000/RT}}{4\pi\sigma^3_{Cl_2} n_M}, \quad (39)$$

где $j = 0{,}18$ — вероятностный фактор реакции $H + Cl_2$, σ — эффективный поперечник. Из (39) следует, что и в сделанном предположении $\varepsilon = 1$, занижающем скорость реакции «энергетических» разветвлений, для описанных опытов она на два порядка величины больше, чем у тримолекулярных разветвлений.

Заметим, что механизм «энергетических» разветвлений отнюдь не противоречит существующим представлениям о невозможности «энергетических» цепей с возбужденными молекулами в качестве основных звеньев цепи. Образование химически активных радикалов всегда оказывается безусловно более выгодным путем развития реакции ввиду непродолжительности жизни возбужденной молекулы. Однако в данном случае предельная простота системы не оставляет других возможностей разветвления, кроме передачи энергии возбужденного продукта экзотермической реакции $H + Cl_2$ элементарным актом. В свете сказанного «энергетические» разветвления являются исключением, подтверждающим основное правило.

Изложенные соображения о природе «энергетических» разветвлений нельзя считать исчерпывающими, однако они представляются достаточными в качестве рабочей гипотезы для объяснения этого нового интересного типа цепной реакции. В то же время можно считать установленными основные кинетические закономерности темновой реакции хлороводородной смеси и их максимальную стабильность в широком интервале температуры; найденные закономерности подтверждают применимость методов теории нормального горения к задачам химической кинетики.

Выражаю благодарность В. Н. Кондратьеву, Я. Б. Зельдовичу, Д. А. Франк-Каменецкому, М. И. Темкину и В. В. Воеводскому за ценные обсуждения механизма реакции, А. А. Алиеву, А. А. Кулиеву, Я. Н. Насирову и Р. А. Рустамову за помощь в выполнении экспериментов и численных расчетов.

ВЫВОДЫ

Барический коэффициент скорости реакции в пламени, исправлен- с учетом зависимости температуры горения от давления, отвечает торному порядку реакции.

Исправленный температурный коэффициент скорости реакции амени у смесей с избытком хлора отвечает истинному эффективному ению энергии активации, близкому к найденному для предпламенной ции — 34,7 *ккал/моль*. У смесей с избытком водорода величина *A* ка к сумме энергии диссоциации хлора и энергии активации эле- арной реакции $Cl + H_2$. У стехиометрической смеси величина темпе- рного коэффициента искажена сильной диссоциацией продуктов ания.

Влияние концентрации избыточного компонента на скорость реак- в пламени сильно искажается побочными факторами. При попытке ть эти осложнения получены результаты лишь приблизительно по- ые экспериментальным.

Абсолютные значения скорости реакции в пламени бинарных сме- избытком хлора хорошо согласуются с вычисляемыми из механизма ции и из данных о кинетике предпламенной реакции, подтверждая равновесной диссоциации хлора в пламени.

Гомогенное образование равновесного количества атомарного хло- пламени по механизмам излучения из сгорающих слоев и тримоле- рных разветвлений сомнительно. Вероятным механизмом образования арного хлора в пламени являются «энергетические» разветвления при арениях молекул хлора и возбужденных молекул HCl^*, образующихся реакции.

кадемия наук Азербайджанской ССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
28. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

. И. Розловский, Журн. физ. химии, 30, 912, 1956.
. И. Розловский, Журн. физ. химии, 30, 2489, 1956.
. И Розловский, Журн. физ. химии, 28, 50, 1954.
. И. Розловский, Журн. физ. химии, 30, 251, 1955.
. Б Зельдович, Журн. физ. химии. 22, 27, 1948.
. М. Маркевич, Журн. физ. химии, 22, 941, 1948.
. И. Розловский, Журн. физ. химии, 29, 3, 1955.
. K. Rice, Journ. Chem. Phys., 9, 258, 1941; 21, 659, 1953.
. Rabinowitcha. W. D. Wood, Trans. Farad. Soc., 32, 907, 1936.
. Rabinowitcha. W. C. Wood, Journ. Chem. Phys., 4, 497, 1936.
. Н. Семенов. Цепные реакции, ОНТИ, 1934.

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ И ЩЕЛЯХ

I. МЕХАНИЗМ «ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ» ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков

Коррозия металлов в зазорах и щелях часто носит название «щелевой коррозии». Этим термином обычно характеризуют усиленные коррозионные разрушения металлов под разнообразными прокладками, в зазорах резьбовых креплений, в местах неплотного соединения однородных металлов и т. д. Многочисленные примеры усиленной коррозии металлов и, в частности, железа в щелях и зазорах приведены в литературе [1—4]. «Щелевая коррозия» железа, чугуна, алюминия, нержавеющих сталей и других металлов наблюдается в разнообразных электролитах при контакте этих металлов со стеклом, фарфором и другими инертными материалами. Коррозионное поведение железа в контакте со стеклом в некоторых электролитах было изучено Эвансом и Миерсом [2]. Однако это исследование носило чисто качественный характер.

Настоящая работа ставила своей целью на основе данных по коррозионной стойкости железа, находящегося в зазорах переменной ширины, в растворах хлористого натрия, вскрыть механизм «щелевой коррозии» в этих условиях. В последующих статьях будет дано описание механизма «щелевой коррозии» железа в растворах замедлителей коррозии, а также механизма «щелевой коррозии» других металлов.

Из литературных источников известно, что проведенные до сих пор работы, посвященные изучению коррозии металлов в узких зазорах и щелях, основывались на визуальном методе оценки коррозионных поражений. В работах Эванса и Миерса [1, 2] возможность усиленного разрушения железа в зазорах определялась изучением коррозионного состояния (внешнего вида) железной пластинки или стержня в местах их контакта со стеклянными стержнями различного диаметра. Получил распространение также способ создания зазора, заключающийся в наложении на металлическую поверхность специальной накладки из инертного материала. Ни один из этих способов не давал возможности получить количественную характеристику коррозионной стойкости металлов в зазорах. Получение данных об электрохимическом поведении металлов в зазорах при помощи описанных методик тоже невозможно.

Эвансом [1] впервые была сделана попытка обобщить материал по коррозионной стойкости железа в зазорах и щелях и вскрыть механизм коррозионного разрушения. Были предложены две теории, объясняющие усиленное разрушение металла в узких зазорах и щелях. Первая из них объясняла «щелевую коррозию» с точки зрения дифференциальной аэрации. По второй — теории «соревнования поверхностей» — предполагалось, что продукты коррозии могут предпочтительнее осаждаться на стеклянной поверхности, чем на поверхности корродирующего металла. Следовательно, продукты коррозии железа не оказывают защитного действия, которое могли бы оказать, если бы осаждались на поверхности корродирующего железа. Ряд опытов, поставленных Миерсом и Эвансом [2], позволил сделать выбор между этими двумя теориями. Если механизм разрушения в щелях достаточно правильно представляется теорией, основанной на дифференциальной аэрации металла в зазоре и объеме электролита, то вероятность возникновения усиленного разрушения металла в зазоре, образованном двумя металлическими поверхностями, должна быть больше, чем в зазоре, образованном металлической и стеклянной поверхностями. С другой стороны, если теория «соревнования поверхностей» наиболее правильно отражает механизм разрушения металла в зазорах и щелях, то вероятность коррозионного разрушения будет больше в зазорах, образованных металлической и стеклянной поверхностями. Результаты большого числа опытов, проведенных в 0,05 *N* растворе углекислого натрия, показали, что чаще разрушение металла возникает в зазорах, образованных двумя металлическими поверхностями. Было показано, что размешивание электролита уменьшает возможность возникновения

ленной коррозии железа в щелях и зазорах. Эти факты заставили авторов скло-ться к первой теории.

Однако работы Эванса и Миерса не вскрыли полностью механизма коррозионного рушения металлов, находящихся в зазорах и щелях. Оставалась неизвестной эф-тивность работы коррозионных микропар в зазорах и пар дифференциальной аэра-и. Кроме того, в опытах Эванса и Миерса железо испытывалось в электролите, ержащем карбонат натрия, который, как известно, является анодным замедлителем розии. Такой замедлитель в малых концентрациях, не достаточных для полного авления коррозии, приводит к интенсификации коррозионного процесса и поэтому рушение железа в зазорах, которое наблюдали авторы, в значительной степени жно обуславливаться затрудненным доступом карбоната натрия в зазор, а не диф-енциальной аэрацией.

Для нашего исследования было взято железо, содержащее C — 0,30%; — 0,27%; Mn — 0,65%; Cr — 0,25% и Ni — 0,25%. В качестве корро-онной среды был использован 0,5 *N* раствор NaCl и раствор, содержав-ий 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4, которые соответственно имитируют рскую и речную воду. В электролитах подобного состава эксплуати-ются многочисленные металлические конструкции, имеющие большое сло зазоров и щелей. Примером могут служить разнообразные соору-ния из металлического шпунта и тюбинговые тоннели, которые часто ходятся в грунтах, насыщенных морской или речной водой, или же не-средственно омываются этими водами. На шпунтовых стенках металл двергается коррозионному воздействию в щелях по месту соединения дельных шпунтин. В тюбинговых тоннелях коррозии в тонких зазорах двергаются торцовые стороны тюбингов, причем поверхность этих сто-н (т. е. поверхность металла в зазоре) составляет значительную часть)—14%) общей поверхности тюбинга. Следовательно, влияние меха-зма коррозионного разрушения железа в узких зазорах и щелях, по-мо теоретического интереса, имеет и практическое значение.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При изучении коррозионного поведения железа в зазорах необходимо ло выбрать такой способ создания зазора, который позволил бы, с од-й стороны, получить количественные данные по коррозии железа, на-дящегося в зазорах переменной шири-, а также, с другой стороны, давал бы зможность определить влияние на кор-зию железа в зазоре контакта с метал-м, омываемым объемом электролита. проведенном исследовании зазор соз-вался при помощи плексигласовой кладки, схематично изображенной на с. 1. Исследуемый образец металла, еющий размеры 20 × 50 × 2,6 ± 0,01 *мм*, мещался внакладку, а затем центри-вался при помощи пластинок заданной щины, помещаемых между накладкой исследуемым образцом. После того как ложение образца фиксировалось пле-игласовыми винтами, установочные астинки удалялись.

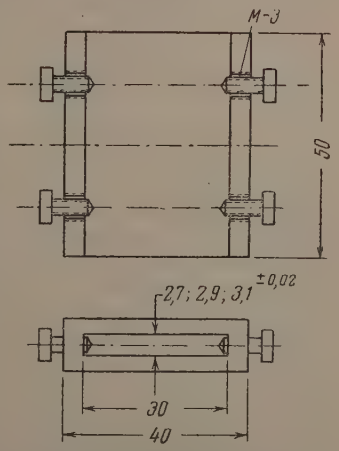


Рис. 1. Плексигласовая накладка для создания зазора

Так как каждая накладка имеет свою рину проходного отверстия (2,70; 2,90, 0 *мм*), то зазоры, создаваемые между верхностью металла и плексигласа, бу-г иметь различную ширину (0,05; 0,15; 5 *мм*;...).

Методика предварительной обработки исследуемых образцов железа тояла в зачистке их на тонкой стеклянной бумаге и в обезжиривании етоном. После 24-часового пребывания в эксикаторе над безводным хло-

ристым кальцием образцы взвешивались на весах с точностью до 0,1 *мг*. Затем в образец ввинчивался металлический стержень, посредством которого осуществлялось крепление образца. Одновременно этот стержень служил электрическим выводом от исследуемого образца. Стержень и торцовые стороны образца изолировались бакелитовым лаком. Перед коррозионным испытанием на исследуемый образец надевается накладка описанным выше способом и образец медленно погружается в коррозионную среду. Однако в практических условиях мы имеем такие случаи, когда металл, подвергающийся коррозионному воздействию в зазоре, находится еще в контакте с металлом, омываемым объемом электролита. Для моделирования этих случаев к образцам с накладкой электрически подключалось

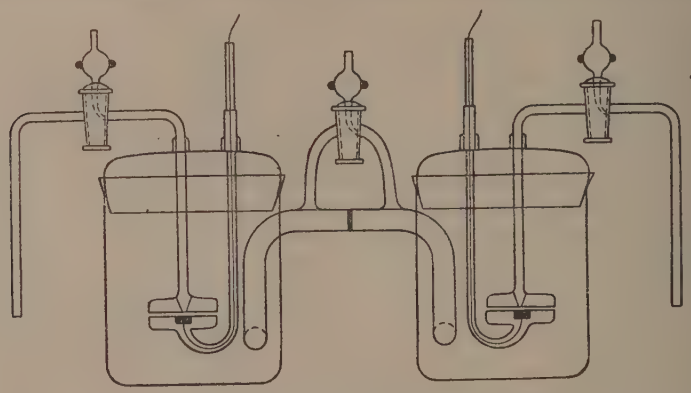


Рис. 2. Прибор для снятия поляризационных кривых на металлах в зазорах

желаемое количество «свободных образцов», т. е. образцов, омываемых объемом электролита. Такую пару металл в зазоре — металл в объеме можно замкнуть на измерительный прибор и наблюдать ее работу.

Длительность коррозионных испытаний была 30 суток. Продукты коррозии с образцов снимались катодной обработкой в растворе лимонно-кислого аммония при комнатной температуре (10% раствор, плотность тока 10 mA/*см*²).

Измерение необратимых потенциалов металла, находящегося в зазоре, осуществлялось потенциометрическим методом. Электролитический ключ подводился к образцу через отверстие, имевшееся в накладке. Для исследования кинетики электродных реакций, протекающих на металлах в тонких зазорах, был сконструирован специальный прибор, схема которого изображена на рис. 2. Зазор в этом приборе создается двумя шлифованными поверхностями стеклянных обойм. В каждую обойму монтирован образец исследуемого металла (диаметр 5 *мм*), а через верхнюю обойму подведен электролитический ключ от электрода сравнения. Обойма с исследуемым металлом перемещается в вертикальном направлении микроманипулятором, что дает возможность создавать зазоры произвольной величины. Наличие в приборе двух сосудов с образцами, находящимися в зазорах, дает возможность одновременно снимать анодную и катодную поляризационные кривые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионных испытаний железа в 0,5 *N* растворе NaCl и в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4 представлены на рис. 3 и 4. Скорость коррозии железа в 0,5 *N* NaCl оказалась равной примерно $130 \cdot 10^{-6}$ *г/см*² *сутки* (кривая *4*).

оррозия железа в зазорах значительно меньше, чем в объеме электро- и равна $2 \div 7 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Это дает основание предположить, фективность работы микроэлементов на железе в зазоре резко падает. ко, когда железо в зазоре имеет электрический контакт с металлом, емым объемом электролита, то коррозионные потери железа в зазо- зрастают (рис. 3, кривая *2*). Это указывает на возникновение корро- ой макропары, анодом которой служит металл, находящийся в за- Коррозия металла в зазоре увеличивается при этом за счет анодной изации от внешнего катода. Коррозионные потери за счет работы пары складываются с коррозионными потерями, обусловленными

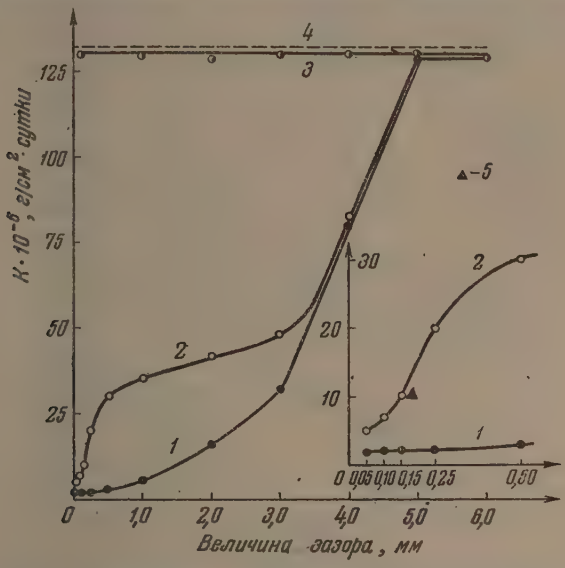


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии железа от величины зазора в 0,5 *N* NaCl: *1* — вся поверхность железа находится в зазоре; *2* — отношение поверхности в зазоре к поверхности в объеме электролита равно единице ($S_1 : S_2 = 1 : 1$), *3* — железо, омываемое объемом электролита и имеющее контакт с железом в зазоре ($S_1 : S_2 = 1 : 1$); *4* — «свободный образец»; *5* — $S_1 : S_2 = 1 : 5$

ой коррозионных микропар, на железе в зазоре*. В плохо проводя- астворе (рис. 4) работа макропар мало эффективна из-за большого тивления электролита, поэтому контакт с железом, находящимся еме электролита, не влияет на скорость коррозии железа в зазоре. ца в коррозионном поведении металла в зазоре и в объеме исчезает ирине зазоров больше 5 *мм*, причем следует отметить, что скорость зии в зазорах шириной до 3,0 *мм* возрастает достаточно медленно, м резко увеличивается.

учение необратимых потенциалов железа в зазоре и в объеме элект- а показало, что в узких зазорах 0,05—0,35 *мм* они всегда более отри- ьны, чем потенциалы железа в объеме электролита. В течение пер- уток после погружения в коррозионную среду разность потенциалов железом в зазоре и в объеме равна 80—100 mV, а затем постепенно шается и становится равной 5—8 mV. Результаты исследования одных процессов на железе в 0,5 *N* NaCl представлены на рис. 5—7.

* Вопрос о влиянии анодной поляризации на работу микроэлементов в зазорах тью еще не ясен. Это явление изучается в настоящее время в нашей лаборатории.

Кривые анодной поляризации, приведенные на рис. 5, указывают на то, что процесс анодного растворения железа в узких зазорах происходит при более отрицательных потенциалах, т. е. он значительно облегчен по сравнению с анодным процессом на железе в объеме. Сдвиг кривых при малых плотностях тока равен 140 mV, а при больших плотностях тока — 40 mV. Необходимо обратить внимание на то, что поляризуемость железа как анода с изменением ширины зазора меняется мало. Можно отметить лишь небольшое увеличение наклона поляризационных кривых с уменьшением ширины зазора. При широких зазорах (0,25—1,00 *мм*) и в объеме электролита наблюдается аномальный ход поляризационных кривых.

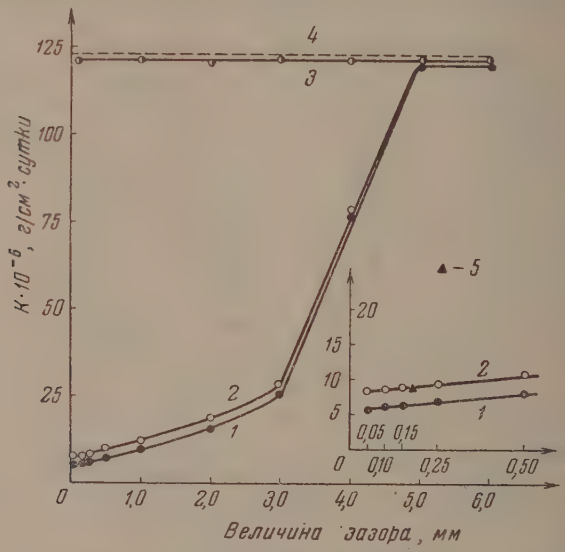


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4. Обозначения см. рис. 3

При малых плотностях тока потенциал железа сдвигается не в положительную сторону, а в отрицательную. Это явление было замечено и изучено ранее [5, 6].

Особенно затрудняется на железе в зазорах катодный процесс (рис. 6). Плотность тока в 2—5 μA/*см*² сдвигают потенциал железа, находящегося в зазорах 0,05—0,35 до 0, 8 V, в то время как для достижения этого потенциала на железе в объеме требуется плотность тока в 25 μA/*см*². В спокойном электролите предельный диффузионный ток оказался равным 13 μA/*см*² (рис. 6, кривая *1*). Когда железо находится в зазоре 1,00 *мм*, то предельный диффузионный ток уменьшается и становится равным 5 μA/*см*² (кривая 2). Еще более четко выявляется зависимость предельного тока от ширины зазора в растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода (рис. 7). Из рис. 6 и 7 видно, что с уменьшением ширины зазора предельный диффузионный ток уменьшается до определенного предела, а затем остается постоянным. В растворе чистого хлористого натрия предельный ток на железе в зазорах 0,05—0,35 *мм* постоянен и равен 2 μA/*см*², а в растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода — 28 μA/*см*². Рассмотрение этих данных дает возможность сделать вывод о том, что в узких зазорах эффективная ширина диффузионного слоя электролита около металла увеличивается, что ведет к уменьшению предельного диффузионного тока. Увеличение ширины диффузионного слоя происходит в результате умень

сия конвекционного размешивания электролита, находящегося в за-
ах. Весь электролит, находящийся в зазорах, меньше 0,35 *мм*, пред-
ляет собой диффузионный слой. Это ведет к уменьшению предельного
и до минимального значения и обусловливает его постоянство.

Таким образом, затрудненный доступ кислорода в зазор, с одной сто-
ны, обусловливает облегчение анодного процесса, так как на железе не
разуются защитные окисные пленки, и, с другой стороны, вызывает тор-
жение катодного процесса.

Так как коррозионные испытания показали, что эффективность работы
ррозионных микропар на железе в зазорах меньше, чем в объеме, то,
ледовательно, облегчение анодного процесса значительно перекрывается
сможением катодного процесса. Действительно, из рассмотрения рис. 5

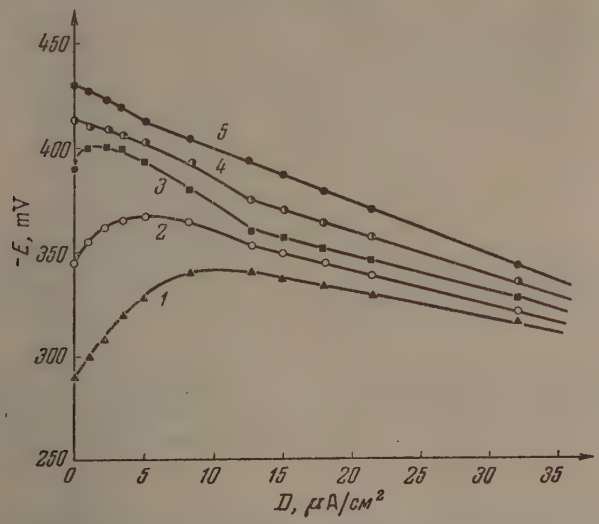


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые железа в 0,5 *N* NaCl. *1* — в объеме электролита; в зазоре; *2* — 1,0 *мм*; *3* — 0,25 *мм*; *4* — 0,15 *мм*; *5* — 0,05 *мм*

5 можно видеть, что потенциал в 340 mV на железе в зазоре 0,05 *мм* до-
игается при плотности тока в два раза больше, чем в объеме электроли-
, а предельный диффузионный ток на железо в том же зазоре в 6,5 раз
еньше по сравнению с предельным током на железе в объеме электролита.

Постоянство предельного диффузионного тока при зазоре 0,05—0,35 *мм*
ворит о том, что скорость коррозии железа в этих зазорах должна оста-
ться постоянной, так как в растворах хлористого натрия она опреде-
ется скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. Железо
зазорах шире 0,35 *мм* должно иметь уже большую скорость коррозии
иду увеличения предельного диффузионного тока при этих зазорах. Од-
ко экспериментальные данные (рис. 3, 4) не подтверждают этого пред-
ложения. При зазорах 0,05—3,0 *мм* железо корродирует незначительно
примерно с одинаковой скоростью. Значительное возрастание скорости
ррозии железа наблюдается только при зазорах больше 3,0 *мм* (рис. 3,
кривая *1*). При визуальном контроле образцов после коррозионных ис-
таний было замечено, что в узких зазорах 0,05—0,25 *мм* продукты кор-
зии имеют темнозеленый цвет, что указывает на присутствие $Fe(OH)_2$.
более широких зазорах продукты коррозии очень рыхлые по своей
руктуре и имеют бурый цвет. Вероятно, в этих зазорах диффузия кисло-
да настолько облегчается, что часть его уже идет на окисление $Fe(OH)_2$

до $Fe(OH)_3$. Эта гидроокись заполняет объем зазора и тем самым снижает эффективную ширину зазора, поэтому широкие (1,0—3,0 *мм*) зазоры, которые первое время мало влияют на условия подвода кислорода, заполняются $Fe(OH)_3$, и их эффективная ширина снижается до 0,35 *мм* или ниже, что вызывает значительное уменьшение диффузии кислорода. Это обусловливает малую и примерно постоянную скорость коррозии железа в этих зазорах. Небольшое увеличение скорости коррозии с увеличением величины зазора связано с тем, что для заполнения широких зазоров требуется большее количество продуктов коррозии, и, кроме того, возрастает возможность конвекционного уноса их из зазора, поэтому коррозия железа

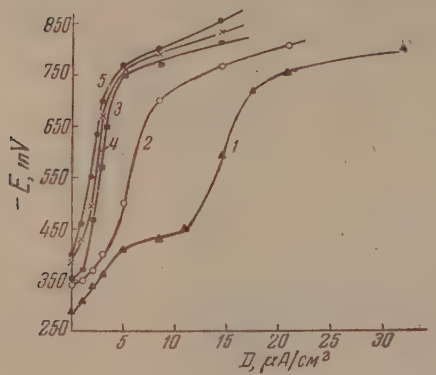


Рис. 6. Катодные поляризационные кривые железа в 0,5 *N* NaCl. *1* — в объеме электролита, в зазоре; *2* — 1,00; *2* — 0,50; *4* — 0,35; *5* — 0,05—0,25 *мм*

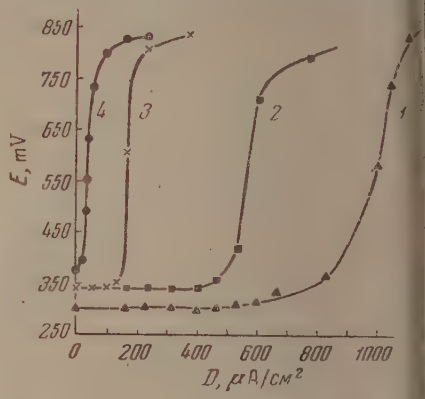


Рис. 7. Катодные поляризационные кривые железа в электролите 0,5 *N* NaCl + 0,0068 *N* H_2O_2. *1* — в объеме электролита; в зазоре; *2* — 1,0; *3* — 0,50; *4* — 0,05—0,35 *мм*

в более широком зазоре протекает более длительное время при облегченном доступе кислорода. Только при зазорах шире 3,0 *мм* продукты коррозии не могут заполнить весь объем зазора, что приводит к быстрому увеличению скорости коррозии в этих зазорах (рис. 3 и 4).

В тех случаях, когда железо в зазоре имеет электрический контакт с железом, омываемым объемом, возникает коррозионная макропара, анодом которой является металл, находящийся в зазоре. Вследствие анодной поляризации увеличиваются коррозионные потери железа в зазоре (рис. 3, кривая *2*). Возникновение такой пары обусловлено тем, что к железу в зазоре и в объеме электролита имеются различные возможности доступа кислорода, растворенного в электролите. Доступ кислорода к поверхности металла в узком зазоре сильно затруднен, как это было показано выше, вследствие увеличения ширины диффузионного слоя электролита около металла, поэтому возникает пара дифференциальной аэрации металл в зазоре — металл в объеме электролита. Прямым доказательством того, что возникновение этих пар обусловлено дифференциальной аэрацией, является следующий опыт. Ток пары железо в зазоре 0,05 *мм* — железо в объеме 0,5 *N* NaCl при размешивании электролита равен 335 μA, но стоит добавить в электролит сульфит натрия, который удаляет растворенный кислород, как сила тока этой пары резко падает до нуля (см. пунктирную кривую на рис. 9).

Результаты опытов по изучению эффективности работы коррозионных макропар во времени представлены на рис. 8. Экспериментальные данные указывают на то, что сила тока этих макропар возрастает в первоначальный период, затем через некоторое время (3—4 часа) уменьшается и, достигнув 5—20 μA, остается постоянной в течение всего последующего пе-

ода. Начальное возрастание тока можно объяснить тем, что растворен-
й кислород, первоначально попавший в зазор, с течением времени рас-
дуется на катодный процесс микропар, поэтому дифференциация в до-
упе кислорода к железу в зазоре и в объеме увеличивается. Это приводит
величению эффективной разности потенциалов железа в зазоре и в объ-
е электролита; кроме того, сдвиг потенциала железа, находящегося в
зоре, в отрицательную сторону облегает анодное растворение железа.
нако со временем начинают действовать другие факторы, приводящие
снижению эффективности пар дифференциальной аэрации. Железо, кор-
дирующее в объеме электролита, покрывается продуктами коррозии,

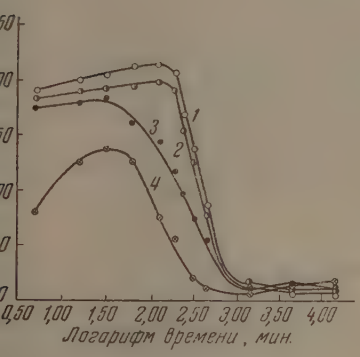


Рис. 8

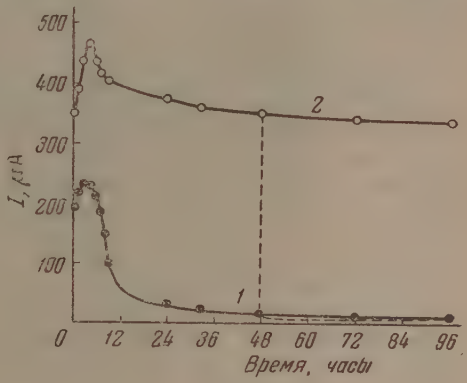


Рис. 9

. 8. Сила тока коррозионных макропар железо в зазоре — железо в объеме 0,5 *N* NaCl. Железо в зазоре: *1* — 0,05; *2* — 0,15; *3* — 0,25; *4* — 1,00 *мм*

. 9. Сила тока коррозионных макропар железо в зазоре — железо в объеме 0,5 *N* NaCl. *1*—спокойный электролит; *2*—размешиваемый электролит (2500 *об/мин*)

торые затрудняют доступ кислорода к металлу, поэтому потенциалы же-
за в объеме тоже становятся более отрицательными. Это влечет за со-
й уменьшение разности потенциалов указанных макропар, а следо-
тельно, и уменьшение их силы тока, которая через 3—4 суток равна
-20 μA. Ввиду малых величин силы тока и его нестабильности на основе
ытов, представленных на рис. 8, нельзя сделать количественные выво-
, однако возможно отметить, что максимальный ток в 20 μA дают пары
азором 1,0 *мм*, а минимальный в 5 μA — пары с зазором в 0,05 *мм*.
ительные коррозионные опыты (рис. 3, кривая *2*) тоже показывают, что
бота макропар с зазорами 0,50—3,0 *мм* более эффективна, чем работа мак-
пар с зазорами 0,05—0,25 *мм*. Действительно, прирост коррозионных
терь железа в зазоре, когда имеется контакт с железом, омываемым объ-
ом электролита, обусловлен только работой коррозионных макропар
талл в зазоре — металл в объеме. Скорость коррозии железа в широких
зорах в 2—3 раза больше, чем в узких зазорах. Таким образом, хотя
последних мы наблюдаем облегчение анодного растворения железа
ис. 5), эффективность работы коррозионных макропар металл в зазоре—
талл в объеме при узких зазорах меньше, чем при более широких. Это
условливается тем, что пары с узкими зазорами имеют большое внутрен-
е сопротивление. Так, внутреннее сопротивление пары с зазором 0,05 *мм*
вно 17 Ω, а для пары с зазором 1,0 *мм* оно равно 8,8 Ω. Кроме того,
зких зазорах накапливающиеся продукты коррозии ведут к более рез-
му сокращению активной поверхности металла, что ведет к более зна-
тельной анодной поляризации при работе коррозионных макропар. Ка-

тодный процесс не ограничивает работу этих макропар уже при равной площади анода и катода (30 *см*²). Это видно из того, что увеличение площади катода в 5 раз не оказывает никакого влияния на коррозионные потери металла в зазоре (рис. 3).

Весьма интересно влияние размешивания электролита на работу коррозионных макропар. Обычно считали, что размешивание коррозионной среды уменьшает разрушения металлов в зазорах и, в частности разрушения железа [1]. Наши опыты показали, что размешивание при зазорах в 0,50 *мм* и выше, действительно, уменьшает дифференциацию в доступе кислорода к металлу в зазоре и в объеме электролита, но при узких зазорах в 0,25 *мм* и меньше размешивание увеличивает эту дифференциацию, так как оно не сказывается в этих зазорах, а доступ кислорода к железному катоду, который омывается объемом примешиваемого электролита, сильно облегчается и железо становится более эффективным катодом. На рис. 9 показано изменение силы тока коррозионной макропары железо в зазоре 0,05 *мм* — железо — в спокойном и размешиваемом электролите во времени (скорость мешалки 2500 *об/мин*). Стационарный ток такой макропары в спокойном электролите равен 5 μA, т. е. мы видим увеличение силы тока макропары в 67 раз. Коррозионный ток макропар с зазором в 0,50—1,0 *мм*, который в спокойных электролитах равен 100—120 μA, при размешивании электролита падает до нуля.

Как известно, растворенный в электролите кислород имеет двойственную природу: он может выступать в качестве катодного деполяризатора или пассиватора [7, 8]. Эвансом было показано, что при размешивании коррозионной среды (интенсивный доступ кислорода) скорость коррозии железа резко уменьшается [9]. Учитывая последнее, можно себе представить такие случаи, когда скорость коррозии металла в зазоре будет больше скорости металла, омываемого объемом электролита. Такие случаи описаны в литературе [10]. Механизм подобного вида разрушения можно представить следующим образом: при значительной дифференциации в доступе кислорода к железу в зазоре и к железу в объеме (например, узкие щели или зазоры и быстродвижущийся электролит) могут возникнуть условия, когда работа коррозионных микропар на поверхности железа, омываемого объемом электролита, будет заторможена вследствие обильного доступа кислорода, а работа макропар железо в зазоре — железо в объеме будет интенсивной, так как железо при обильном доступе кислорода является эффективным катодом. Следовательно, при данных условиях коррозионное разрушение будет сосредотачиваться в узких зазорах и щелях, т. е. скорость коррозии железа в зазорах и щелях будет больше, чем в объеме электролита.

ВЫВОДЫ

1. Изучено коррозионное поведение железа, находящегося в зазорах в растворах, имитирующих морскую и речную воду (0,5 *N* NaCl и 30 *мг* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4). Получены количественные данные по коррозионной стойкости железа в зазорах различной ширины в условиях, когда в зазоре находится вся поверхность металла и когда в нем находится только часть поверхности, а остальная омывается объемом электролита. Показано, что скорость коррозии железа, находящегося в зазорах ширины 0,5÷3,0 *мм*, равна $5 \div 30 \cdot 10^{-6}$ *г/см²/сутки*. Скорость коррозии в зазорах шире 3,0 *мм* резко возрастает до значений скорости коррозии железа, омываемого объемом электролита. Наличие контакта с металлом, омываемым объемом электролита, увеличивает в 2—3 раза скорость коррозии железа, находящегося в зазорах 0,05—3,0 *мм*.

2. Исследовано электрохимическое поведение железа, находящегося в узких зазорах. Найдено, что кривые анодной поляризации железа сдвигаются по мере уменьшения ширины зазора в отрицательную сторону

оказано, что торможение катодного процесса на железе в узких зазорах несколько раз больше, чем облегчение анодного процесса в этих же зарах.

3. Установлено, что затруднение диффузии кислорода к железу в зарах 0,35—3,0 *мм* происходит в результате увеличения ширины диффуонного слоя электролита около металла. В зазорах меньше 0,35 *мм* весь ъем зазора представляет собой диффузионный слой, на что указывают нимальные и постоянные диффузионные токи на железе в этих зазорах.

4. Изучено изменение эффективности работы коррозионных макропар елезо в зазоре — железо в объеме от величины зазора и во времени при зличных скоростях движения электролита. Показано, что сила тока ких макропар увеличивается с уменьшением ширины зазора. Этот к вначале возрастает до 120—220 μA, а затем уменьшается до 5— μA. Размешивание электролита ведет к резкому увеличению эффективсти работы коррозионных макропар с зазорами 0,05—0,25 *мм* и еньшению силы тока при ширине зазора, большей 0,50 *мм*.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
20.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, стр. 632.
R. B. Mears a. U. R. Evans, Trans. Farad. Soc., 30, 417, 1934.
М. П. Клушин, Коррозия и борьба с ней, 3, 3, 1937.
E. V. Kunkel, Corrosion, 10, 260, 1954.
Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова, М. А. Венедеева, Журн. физ. химии, 23, 3, 1949.
И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд-во АН СССР, 1953.
Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 7.
Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946, стр. 376.
U. R. Evans, Ind. Eng Chem., 17, 370, 1925.
U. R. Evans, Journ. Roy. Soc. Arts, 75, 544, 1927.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРОВ СИЛИКОНА

С. Н. Соколов

Физические свойства кремнийорганических веществ — силиконов — представляют интерес, так как они начинают применяться в различых отраслях техники. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости и упругости паров, а также теплоты испарения силикона.

Термодинамические свойства многоатомных газов в принципе могут быть получены путем расчета. Однако ввиду трудностей этих расчетов для газов со сложной структурой молекулы в последнее время ведется разработка точных методов экспериментального исследования их физических свойств.

В работе рассматривается методика, которая позволяет определить теплоемкость и одновременно упругость паров при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПАРОВ СИЛИКОНА

Исследованный силикон (этилополиксилоксановая жидкость) имеет следующую характеристику:

1) структурная формула $[(C_2H_5)_2SiO]_{3-4}$ — разветвленная;
2) температура кипения при нормальном давлении $t_1 = 282°C$;
3) температура застывания $t_2 = -70°C$;
4) молекулярный вес $\mu = 360$;
5) кинематическая вязкость при 20°C = 10 сст;
6) плотность при 20°C $\rho = 0{,}9623$ *г/см*^{3}.

Теплоемкость паров при постоянном давлении исследовалась методом проточного адиабатического калориметра. Схема установки представлена на рис. 1.

Постоянный поток пара образуется испарением исследуемой жидкости в испарителе при помощи электрического нагревателя *1*, питаемого от аккумуляторной батареи. Из испарителя пар поступает в паросушитель *2*, затем по обогреваемой трубе *3* попадает в змеевик *4* и в проточный адиабатический калориметр.

Из калориметра пар по обогреваемой трубе *5* поступает в холодильник *6*. Посредством крана *7* конденсат из холодильника может быть направлен либо в измерительные колбы *8*, либо через змеевик *9* обратно в испаритель.

Перед входом в калориметр пар имеет температуру термостата. В калориметре пар нагревается электрическим нагревателем.

Разность температур на входе и выходе калориметра измеряется двумя хромель-алюмелевыми дифференциальными термопарами *10* при помощи низкоомного потенциометра ППТН-1.

Температура в других местах установки измеряется высокоомным потенциометром типа ППТВ-1. Давление пара в испарителе измеряется открытым ртутным манометром, который виден внизу колбы. Температура

щей жидкости измеряется тремя хромель-алюмелевыми термопа-
11, расположенными в стеклянной вилке, которая впаяна в колбу
рителя.

Во время сбора конденсата жидкость из баллона *12* поступает в испа-
ль; это осуществляется автоматически при помощи контактов мано-
а *13* и особого реле *14*.

Теплоемкость паров при постоянном давлении вычислялась по формуле

$$C_p' = \frac{Q_1}{G(\Delta t + \delta t)}, \qquad (1)$$

Q_1 — электрическая энергия, подведенная к нагревателю калориметра;
часовой расход пара в килограммах; Δt — разность температур
ходе и выходе калориметра; δt — разность температур на входе и вы-
е калориметра при протекании в нем пара и $Q_1 = 0$.

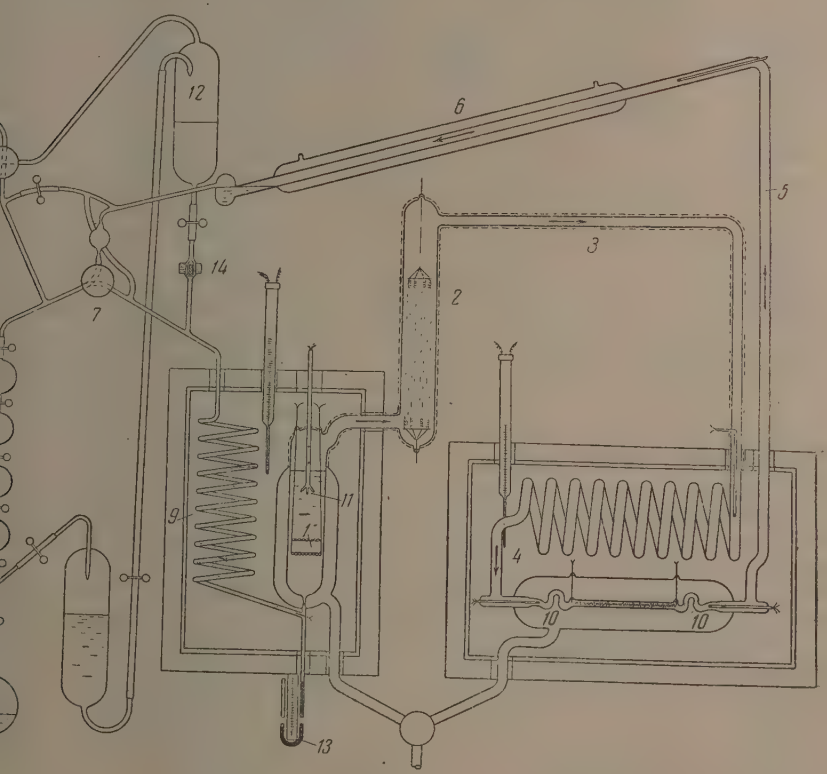


Рис 1

емпература в термостатах регулировалась тиратронными терморе-
горами с точностью $\sim 0{,}1°$. Сухость пара, поступающего из паросу-
ля в калориметр, контролировалась по разности температур между
м и выходом. При отсутствии энергии, подводимой к нагревателю
риметра, эта разность температур δt равна нулю.

асход пара G через калориметр измерялся по взвешиванию собран-
конденсата.

ергия, подводимая к нагревателю калориметра, измерялась при
щи потенциометра типа ППТВ-1. Адиабатичность калориметра и
рителя была обеспечена серебрением их поверхностей и созданием
кого вакуума ($\sim 10^{-5}$ *мм* рт. ст.) в их оболочках. Весьма небольшие

утечки тепла в калориметре были учтены опытами по C'_p при различных расходах пара через калориметр при помощи уравнения

$$C'_p = C_p + \frac{k}{G}, \tag{2}$$

где C'_p — значение теплоемкости, полученной по уравнению (1), C_p — истинная теплоемкость; G — часовой расход пара; k — некоторый коэффициент, характеризующий теплопотери.

Чтобы найти истинную теплоемкость C_p, опыты производились при трех-четырех различных расходах, а затем значения теплоемкости C'_p были нанесены на график в зависимости от обратной величины расхода. Экстраполируя до значения $1/G=0$, получали истинную теплоемкость C_p для данной температуры. Затем устанавливали следующую температуру в термостате калориметра и проводили аналогичные опыты при другой температуре.

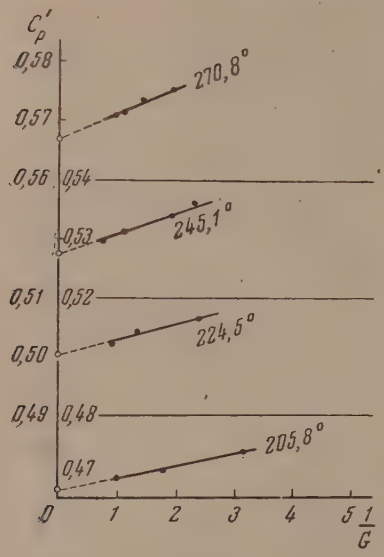


Рис. 2

Всего было проведено четыре серии опытов при трех-четырех значениях расхода в каждой. Расход в опытах изменялся от 0,3 до 1,5 *кг/час*. На рис. 2 показаны графики определения истинной теплоемкости C_p паров силикона при четырех различных температурах.

Средний разброс опытных точек относительно прямой составляет около 0,06%. Теплоемкость паров C_p силикона была определена до температуры 270°, при которой это вещество еще термически стойко. Давление в калориметре во всех опытах составляло менее 100 *мм* рт. ст.

Вычисления показали, что полная максимальная относительная ошибка в определении тепла, подводимого к нагревателю калориметра, расхода и разности температур в калориметре составляет соответственно 0,01; 0,11 и 0,17%. Следовательно, максимальная относительная ошибка в определении теплоемкости паров составляет около 0,3%.

Поправки на неидеальность газа были вычислены при помощи уравнения Бертло и известных термодинамических соотношений. В этом случае поправки на неидеальность ΔC_p вычисляются по уравнению

$$\Delta C_p = C_p - C_p^0 = 5{,}3 \left(\frac{T_к}{T}\right)^3 \left(\frac{p}{p_к}\right), \tag{3}$$

где $T_к = 867°K$ и $p_к = 17{,}2$ *ата* — критические температура и давление; C_p^0 — теплоемкость при $p = 0$.

Значения $T_к$ и $p_к$ были получены при помощи известного уравнения

$$p_к = RT/3{,}7v_к,$$

а также соотношений Гульдберга — Гюи

$$T_к = \frac{T_{н.т.к.}}{0{,}65}$$

льдена

$$\frac{V_{\text{н.т.к}}}{V_{\text{к}}} = 2{,}67\ .$$

асчеты показали, что поправка исправляет лишь третий знак в зна-
и теплоемкости, и потому возможен такой приближенный метод рас-
критических параметров.

езультаты опытов по измерениям C_p, а также значения ΔC_p на
та приведены в табл. 1.

Таблица 1

°C	p (*ата*)	Опытная теплоемкость $C_p\left(\frac{ккал}{кг\,°C}\right)$	Поправка на неидеальность $\Delta C_p\left(\frac{ккал}{кг\,°C}\right)$	Теплоемкость в идеальном состоянии C^0_p	Поправка на неидеальность на 1 *ата* $\Delta C'_p$
05,8	0,07	0,4673	0,00034	0,4670	0,0049
24,5	0,08	0,4962	0,00033	0,4959	0,0043
45,1	0,08	0,5275	0,00031	0,5272	0,0038
70,8	0,09	0,5665	0,00029	0,5662	0,0033

Ia основе полученных экспериментальных данных по теплоемкости
кона составлено уравнение:

$$C^0_p = -0{,}2545 + 0{,}151 \cdot 10^{-2} T - \frac{229}{T^2}\ . \qquad (4)$$

Расхождение между опытными и вычисленными по уравнению (4)
ениями C^0_p не превышает 0,2%.

ПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГОСТИ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СИЛИКОНА

Ia этой же экспериментальной установке оказалось возможным опре-
ть упругость насыщенных паров и термическую стойкость силикона.
Для этой цели колба испарителя на выходе сужалась до диаметра
мм на длине 8—10 *см*, и через этот капилляр удалялся воздух. Во

Таблица 2

, °C	p_t (*мм* рт. ст.)	Давление остаточного газа при комнатной температуре Δp_0 (*мм* рт. ст.)	Давление остаточного газа при данной температуре Δp_t (*мм* рт. ст.)	$p_t - \Delta p_t$
06,1	4,7	—	—	4,7
30,9	12,3	—	—	12,3
50,4	27,1	1,0	1,5	25,6
70,6	52,9	1,7	2,8	50,1
34,2	79,7	2,3	3,9	75,9
92,0	99,3	2,7	4,6	94,7
05,2	142,2	3,4	6,0	136,2
17,0	194,1	4,2	7,5	186,6
26,4	243,2	4,9	9,0	234,2
35,8	303,4	5,7	10,6	292,8
48,9	408,5	6,8	13,0	395,5
55,4	467,2	7,4	14,3	452,9
92,4	979,5	11,6	24,0	955,5

ия откачки капилляр быстро перепаивался. Нагревание жидкости
изводилось термостатом. В рубашке испарителя находился воздух.
пература жидкости измерялась так же, как в опытах по определению

C_p. Давление отсчитывалось при помощи катетометра тем же манометром, расположенным в нижней части колбы.

Точность измерения температуры жидкости та же, что и в опытах по определению C_p.

Давление измерялось с точностью 0,2—0,3 *мм* рт. ст.

Получив пару сопряженных значений P_s и t_s, производили охлаждение термостата до комнатной температуры. Это мероприятие позволило выяснить величину остаточного газа, который мог образоваться в результате разложения жидкости при высоких температурах.

Такими опытами была определена наивысшая температура, при которой вещество еще термически стойко.

В табл. 2 приведены результаты измерений давления насыщенных паров, а также данные по термической стойкости силикона. Эти опыты показали, что силикон при температуре 300° С и давлении 1000 *мм* рт. ст. имеет некоторое остаточное давление около 2% от общего давления паров. Следовательно, измерение других констант и, в частности, теплоемкости C_p необходимо производить до температуры порядка 300° С.

Экспериментальные данные по упругости хорошо описываются уравнением

$$\lg p = 7{,}185 - \frac{2198}{t + 230}$$

или

$$\lg p = 7{,}185 - \frac{2198}{T - 43}, \tag{5}$$

где T выражено в °К.

РАСЧЕТ ТЕПЛОТ ИСПАРЕНИЯ СИЛИКОНА

Полученные опытные данные по упругости паров силикона позволили определить теплоты испарения, пользуясь уравнением Клайперона — Клаузиуса

$$L = T\,(v'' - v')\,\frac{dp}{dT}. \tag{6}$$

Значения dp/dT вычислены из уравнения (5)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{2{,}3\,Bp}{(T - 43)^2}. \tag{7}$$

Так как давление паров в опытах, кроме одного случая, были ниже одной атмосферы, то можно было пренебречь величиной v' по сравнению с v'', а значения v'' вычислять

$$v'' = \frac{RT}{p} = 62{,}37\,\frac{T}{p}\left[\frac{м^3}{моль}\right], \tag{8}$$

где p в *мм* рт. ст.

Подставляя значения dp/dT и v'' из уравнений (7) и (8) в уравнение (6), получим

$$L = \frac{2{,}3\,BRT^2}{(T - 43)^2}. \tag{9}$$

Так как значение $B = 2198$; $R = 1{,}987$, то получается следующее простое уравнение для расчета теплот испарения силикона в зависимости от температуры:

$$L = \frac{10040\,T^2}{(T - 43)^2}\left[\frac{ккал}{моль}\right]. \tag{10}$$

В табл. 3 приведены значения теплот испарения силикона, вычислен- по уравнению (10), для интервала температур от 100 до 300° С. В этой лице приведены также давления насыщения и удельные объемы пара v''. екулярный вес силикона определен на кафедре физики МАИ А Баламутовой криоскопическим методом и оказался равным 360.

Таблица 3

t, °С	$p_{нас}$ (мм рт. ст.)	V'' $\left(\frac{м^3}{моль}\right)$	L $\left(\frac{ккал}{моль}\right)$	$\frac{L}{\mu}$ $\left(\frac{ккал}{кг}\right)$
100	4	5825	12820	35,6
125	10	2484	12503	34,7
150	27	977,3	12315	34,2
175	68	411,0	12164	33,8
200	120	245,7	12028	33,4
225	242	128,5	11910	33,1
250	416	78,40	11800	32,8
275	700	48,84	11710	32,5
300	1070	33,43	11628	33,3

ВЫВОДЫ

роведено экспериментальное исследования теплоемкости C_p, дав- я насыщенных паров $p = f(t)$ и теплоты испарения силикона. сследование теплоемкости паров проводилось по методу проточного батического калориметра. Созданная установка позволила также чить данные по давлению насыщенных паров и термической стойко- силикона. Поскольку погрешности в опытах по определению тепло- сти не превосходят 0,3%, разработанная методика может быть исполь- на также для изучения теплоемкости паров многоатомных газов и ния вопросов, связанных с теоретической разработкой C_p^0 много- ных газов.

заключение считаю своим долгом выразить благодарность Б. Варгафтику за научное руководство этой работой.

осковский авиационный институт

Поступила 30.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

П. Вукалович, В. А. Кириллин, С. А. Ремизов, В. С. Силец- ий, В. Н. Тимофеев, Термодинамические свойства газов, ГНТИ, 1953.
Л. Тимрот, Н. Б. Варгафтик, С. Л. Ривкин, Известия ВТИ, 4, 1948.
Н. Андрианова, Журн. техн. физики, 23, 1014, 1954.
Е. Шейндлин, С. Г. Шлейфер, Журн. техн. физики, 23, 1411, 1953.
Waddington, S. Todd a. H. Huffman, Journ. Amer. Chem. Soc., , 22, 1947.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

IV. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ПИРРОТИН — СЕРОВОДОРОД — ВОДОРОД

Ф. И. Ивановский, Г. С. Бескова, Р. С. Кальварская

Исследование механизма гидрирования сероуглерода и тиофена в присутствии железо-хромового катализатора при помощи метода меченых атомов [1] позволило установить, что процесс гидрирования идет по одному механизму в две стадии — сульфидирование и восстановление катализатора, по схеме:

$$|FeS| + H_2 \rightarrow H_2S + |Fe|; \quad (I)$$

$$\text{а) } CS_2 + 2|Fe| + 2H_2 \rightarrow CH_4 + 2|FeS|, \quad (II)$$

$$\text{б) } C_4H_4S + |Fe| + 3H_2 \rightarrow C_4H_{10} + |FeS|.$$

Экспериментально установлено, что сульфидированный железо-хромовый катализатор представляет собой пирротин—твердый раствор серы в моносульфиде железа. Это следует как из аналитического, так и рентгеноструктурного анализа. Однозначно показано, что расщепление и гидрирование органических серусодержащих молекул происходят на местах, отвечающих положению растворенной серы в твердом растворе.

Проведенные исследования позволили предположить наличие связи между количеством растворенной в катализаторе серы и его каталитической активностью. В поисках более активных катализаторов представляло интерес изучить равновесие ряда систем металл — сера.

Первым объектом исследования явился пирротин — твердый раствор серы в моносульфиде железа.

Долгое время не было единого мнения о строении пирротинов [2]. Однако Хэгг [3,4], а за ним и еще ряд авторов [2, 5, 6] рентгенографическими исследованиями показали, что пирротины представляют собой твердые растворы вычитания или, как их называют, растворы с дефектной решеткой. На основании убедительных экспериментальных данных Хэгг установил, что обогащение пирротиновой фазы серой приводит к уменьшению числа атомов в элементарной ячейке вследствие удаления (вычитания) части атомов железа из решетки FeS.

По Е. С. Макарову [7, 8], дефектная решетка с ионной связью характеризуется наличием металлических ионов разной валентности. Так, в пирротине, кроме ионов Fe^{2+}, имеются ионы Fe^{3+}. Повидимому, эта дополнительная валентность и удерживает избыточную серу.

Таким образом в твердых растворах как бы существует химическая связь. Последнее подтверждается рядом факторов. Например, при диссоциации FeS_2 до пирротина ($\Delta H = 7200$ *кал*) и до чистого моносульфида ($\Delta H = 21000$ *кал*) получается разница в тепловых эффектах порядка 13800 *кал* на *г-атом*. [9]. Это указывает на большую энергию связи избыточной серы с моносульфидом в пирротинах. Последнее хорошо согласуется с трудностью удаления избыточной серы из пирротина.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о равновесии в системе $FeS - H_2S - H_2$, приводящем к образованию пирротинов. Бе-

тих данных не представляется возможным установить связь между составом пирротина и упругостью его диссоциации. Имеются лишь не совсем совпадающие между собой данные по упругости диссоциации FeS [10, 11] (табл. 4). Расхождения в этих данных, полученных различными авторами, объясняются тем, что недостаточно полно учтены составы исследуемого сульфида железа.

Предметом нашего исследования явилось изучение равновесия в системе $FeS — H_2S — H_2$ в зависимости от температуры и соотношения сероводорода к водороду в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментальных исследований казалось целесообразным исходить из сульфидов, близких по своему составу к моносульфиду, с тем, чтобы избежать образования более высоких сульфидов.

При получении исходного пирротина мы остановились на методе диссоциации пирита* под вакуумом по способу В. С. Удинцевой и Г. И. Чуфарова [12]. Диссоциацию пирита проводили при температуре 600°С и остаточном давлении 2 *мм* рт. ст. При этом в течение одного часа получили пирротин состава: FeS — 92,19%, растворенной серы — 4,92%, кварца — 2,85%.

Изучение равновесия в системе $FeS — H_2S — H_2$ производилось на установке, схематично представленной на рис. 1.

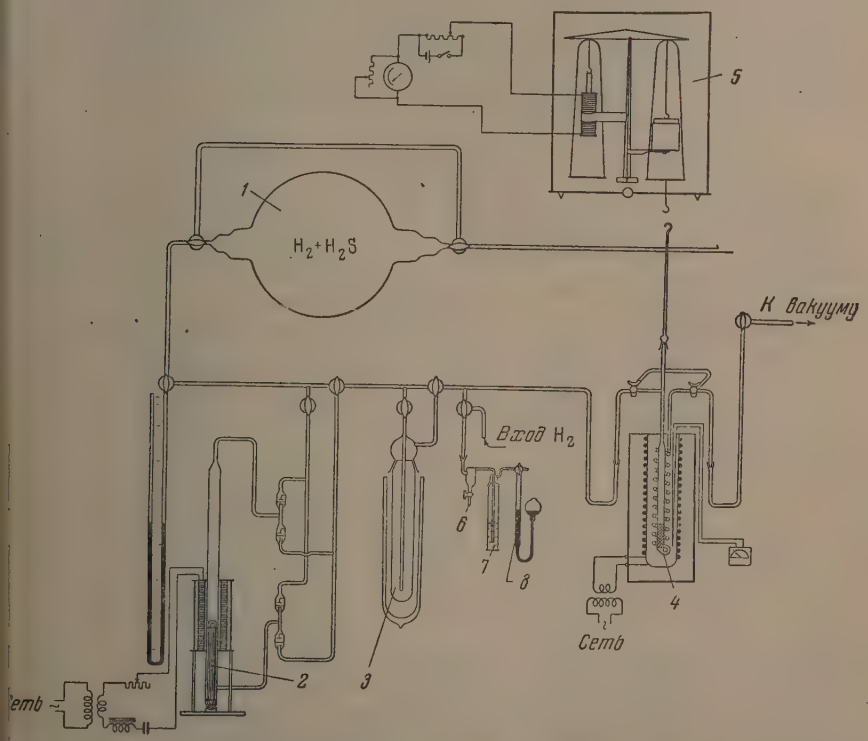


Рис. 1. Схема установки для исследования равновесия в системе $FeS — H_2S — H_2$. 1 — емкость газа; 2 — циркуляционный насос; 3 — конденсатор; 4 — реактор; 5 — электромагнитные весы; 6 — ловушка; 7 — поглотитель; 8 — бюретка

Для исследования равновесия нами использован циркуляционный метод. Водород с дозированным количеством сероводорода циркулировал через нагретый до определенной температуры катализатор. Общее количество циркулирующего через систему газа было таковым, что при установлении равновесия на катализаторе сравнительно

* В работе использовался природный пирит уральского месторождения, содержащий до 3% породы — кварца. Пирит получен нами из музея минералогии АН СССР.

мало менялась концентрация H_2S в газе. Время от времени прекращали циркуляцию газа, реактор отключали от системы и взвешивали на специальных электромагнитных весах. Вес реактора был предварительно уравновешен, поэтому мы фиксировали на весах только изменение веса серы в пирротине. Равновесие считали установившимся в случае, если повторные взвешивания реактора после 2—3 час. циркуляции газа не давали изменения в весе. Конструкция стеклянного реактора позволяла отключать его от атмосферы во время взвешивания и производить продувку открытых во время взвешивания частей коммуникаций. Взвешивание реактора производили без выгрузки его из печи, подвешивая его к весам. Вся установка была смонтирована из стекла и соединялась на спаях и шлифах. Перед началом каждой серии опытов определяли концентрацию сероводорода в газе, для чего при помощи ртутной бюретки, служившей в качестве аспиратора, отбирали определенное количество газа через поглотительную систему с уксуснокислым кадмием. Полученный сернистый кадмий определяли иодометрически. Во всех опытах учитывалось изменение концентрации сероводорода в газе в зависимости от количества «снятой» или «посаженной» на пирротин серы. В исходном пирротине определяли количество растворенной в нем серы и от этого количества отсчитывали в дальнейшем концентрацию растворенной в пирротине серы при равновесии. Катализатор анализировали на общую серу весовым путем по методу Эшке или выжиганием серы из определенной навески катализатора с последующим улавливанием SO_2 3%-ным раствором перекиси водорода и оттитровыванием образовавшейся кислоты раствором щелочи; на сульфидную серу — разложением навески пирротина соляной кислотой с последующим определением образующегося сероводорода.

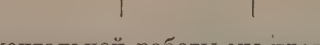
Таким образом были экспериментально определены равновесные составы твердых и газообразных фаз при различных температурах и упругостях H_2S. Концентрацию растворенной серы выражали в *мг/г* моносульфида либо в мольных долях. Равновесие в системе FeS — H_2S — H_2 было исследовано при температурах 300, 400, 500 и 600° С при концентрациях сероводорода в газе, близких к 12,7; 3,5; 7,1; 1,5 объемн. %. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

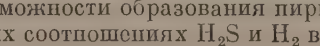
Экспериментальные данные по равновесию в системе FeS—H_2S—H_2

Начальные концентрации H_2S в газовой фазе, объемн. %	t, °С	Равновесное количество растворенной серы в *мг*		Концентрация H_2S в газовой фазе, объемн. %	$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$	Мольная доля растворенной серы · 10^3
		в навеске	отнесенное к 1 *г* моносульфида			
1,5	300	48,88	26,40	1,34	0,013	6,77
	400	34,88	18,80	2,19	0,0205	4,95
	500	22,38	12,10	2,28	0,0234	3,23
	600	16,38	8,86	2,36	0,0242	2,39
3,5	300	58,15	31,55	3,43	0,0350	7,98
	400	37,15	20,16	3,73	0,0388	5,25
	500	24,15	13,10	3,86	0,0401	3,59
	600	18,15	9,85	3,93	0,0410	2,63
7,1	300	66,15	35,89	7,45	0,0805	8,97
	400	45,15	24,50	7,65	0,0828	6,26
	500	33,15	17,99	7,80	0,0846	4,79
	600	26,16	14,19	7,88	0,0855	3,75
12,1	300	83,15	45,12	12,00	0,1363	10,97
	400	51,15	27,75	12,41	0,1417	7,08
	500	42,15	22,88	12,51	0,1430	5,92
	600	35,15	19,07	12,60	0,1441	4,98

Началу экспериментальной работы мы предпослали рассмотрение термодинамической возможности образования пирита и восстановления моносульфида при данных соотношениях H_2S и H_2 в газовой фазе по реакциям:



а) $FeS + H_2S \rightleftarrows FeS_2 + H_2$,



б) $FeS + H_2 \rightleftarrows H_2S + Fe$.

Термодинамические расчеты произведены на основе имеющихся в литературе данных (табл. 2) [15—17]. Равновесные концентрации H_2S над пиритом (табл. 3) даже при низких температурах, порядка 200° С, составляет десятки процентов (40). Поэтому в нашем случае при концентрации сероводорода до 12% образование пирита по реакции (а) невозможно. При рассмотрении термодинамической возможности реакции (б) видно (табл. 3, 5), что упругость сероводорода над моносульфидом мала

Таблица 2

Равновесные данные для реакции $FeS_2 \rightleftarrows FeS + {}^1/_2 S_2$

T, °К	ΔH_T, *кал*	ΔF^0 *кал*	P_{S_2}, *атм*
400	31220	18750	$3{,}31 \cdot 10^{-21}$
500	32240	15450	$3{,}02 \cdot 10^{-14}$
600	32700	12050	$1{,}66 \cdot 10^{-9}$
700	32860	8590	$4{,}37 \cdot 10^{-6}$
800	32860	5110	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$
900	32790	1650	$1{,}59 \cdot 10^{-1}$
1000	32660	1800	6,03

Таблица 3

Равновесные данные реакции $FeS + H_2S \rightleftarrows FeS_2 + H_2$, рассчитанные авторами

t, °С	ΔF^0 реакции H_2 (г) $+ {}^1/_2 S_2$ (г) $\rightleftarrows H_2S$ (г)	К реакции H_2 (г) $+ {}^1/_2 S$ (г) $\rightleftarrows H_2S$ (г)	$K^\prime = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$	p_{H_2S}, *атм*
227	—15083	$9{,}92 \cdot 10^6$	0,681	0,405
327	—13995	$1{,}253 \cdot 10^5$	5,11	0,837
427	—12927	$1{,}09 \cdot 10^4$	21,19	0,953
527	—11990	$1{,}89 \cdot 10^3$	76,92	0,988
627	—10615	$3{,}79 \cdot 10^2$	149,02	0,995

Таблица 4

Константа равновесия реакции $FeS + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2S$ по литературным данным

t, °С	по [10]	по [13]	Расчетные данные по [14]	По [11]
700	—	—	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	—
723	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	—	—
800	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	—	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
900	$1{,}85 \cdot 10^{-2}$	$7{,}10 \cdot 10^{-3}$	$1{,}26 \cdot 10^{-2}$	—
1000	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$	—	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$
1100	—	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	—

(при 650° С — порядка 0,8%). Поэтому при тех концентрациях, при которых мы работали (выше 1,7%), восстановление моносульфида происходить не может. Проведенные термодинамические расчеты позволяют сделать вывод, что в исследованном интервале температур и концентраций сероводорода в газовой фазе мы имеем дело с пирротинами.

Как известно, в структурном отношении пирротины представляют собою твердые растворы, обладающие дефектной решеткой Ni — As типа. Дефектность в этом случае обусловлена выходом некоторого числа атомов двухвалентного железа из узлов решетки с оставлением в решетке дырок. При этом в элементарной ячейке получается избыток атомов серы против стехиометрического соотношения серы и железа в молекуле FeS.

По имеющимся в литературе указаниям избыточная сера внедряется в занимает определенные положения в решетке FeS, а растворяется в своих различных пустотах. Теория упорядоченных растворов Вагнера и Шоттки [17, 18] дает для этого типа нарушения решетки конфигурационную эн-

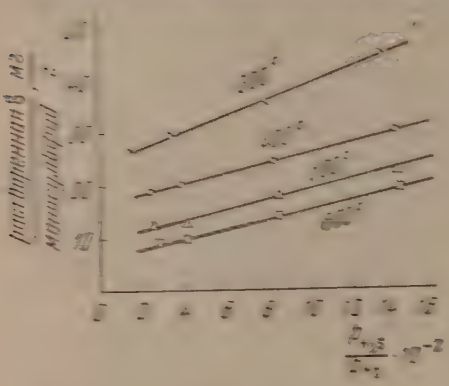


Рис. 2

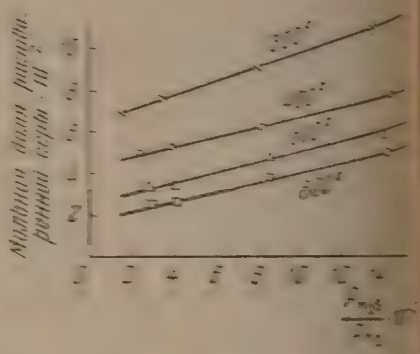


Рис. 3

Рис. 2. Равновесные кривые нарушения в зависимости от упругости сероводорода в газовой фазе. 1 — 300°С; 2 — 400°С; 3 — 500°С; 4 — 600°С

Рис. 3. Равновесные кривые нарушения в зависимости от упругости сероводорода в газовой фазе. 1 — 300°С; 2 — 400°С; 3 — 500°С; 4 — 600°С

висимость химического потенциала избыточного компонента от степени нарушения решетки. В этом случае числа «дырок» в решетке FeS равны числу избыточных атомов серы по отношению к их числу в моносульфидном точном (стехиометрическом) составе.

Обработку экспериментальных данных мы провели по аналогии с обработкой, произведенной Вагнером и Шоттки для системы Cu_2S, образующей с кислородом твердый раствор типа вычитания.

Химический процесс образования твердого раствора серы в моносуль-

Таблица 5

Константа равновесия реакции $FeS + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2S$, рассчитанные авторами

T, °К	$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$
473	$1,21 \cdot 10^{-6}$
573	$5,10 \cdot 10^{-5}$
673	$4,72 \cdot 10^{-4}$
773	$2,10 \cdot 10^{-3}$
873	$3,55 \cdot 10^{-3}$
973	$2,65 \cdot 10^{-2}$
1073	$6,9 \cdot 10^{-2}$

Таблица 6

Температурная зависимость константы равновесия реакции Fe (в решетке FeS) + $\frac{1}{2}S_2$ (газ) = FeS (тв) + дырка (в решетке FeS)

T, °К	K*
573	[illegible]
673	[illegible]
773	[illegible]
873	[illegible]

* Константа равновесия реакции FeS — H_2S — H_2.

фиде твердого может быть выражен уравнением:

$$Fe\ (\text{в решетке } FeS) + {}^3/_2 S_2 (\text{газ}) = FeS\ (\text{тв}) + \text{дырка}\ (\text{в решетке } FeS)$$

константу равновесия этой реакции можно записать в следующем виде:

$$K = \frac{x_{\square}}{p_{S_2}^{1/2}}.$$

и x_{Π} — мольная доля «дырок» в решетке FeS

$$x_{\Pi} = K \cdot p_{S_2}^{1/2} \qquad (3)$$

Значение $p_{S_2}^{1/2}$ может быть найдено из уравнения диссоциации сероводорода:

$$H_2\,(\text{газ}) + {}^1/_2 S_2 \rightleftarrows H_2S, \qquad (4)$$

$$p_{S_2}^{1/2} = \frac{1}{K'} \cdot \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}, \qquad (5)$$

K' — константа диссоциации сероводорода. Тогда

$$x_{\Pi} = \frac{K}{K'} \cdot \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}. \qquad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что существует прямая пропорциональность между соотношением парциальных давлений сероводорода в водородной газовой фазе и концентрацией избыточной серы в шпуротине.

Полученные при помощи уравнения (6) данные представлены на рис. 2 и 3 в координатах мольная доля избыточной серы x_{Π} — $\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$ в миллиграммах избыточной серы — $\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$.

Экспериментальные данные для всех температур хорошо легли на прямые линии, что свидетельствует о достаточной точности полученных результатов.

По рис. 2 и 3 можно легко определить газовые составы шпуротина при различных температурах и соотношении парциальных давлений сероводорода к водороду.

В соответствии с уравнением (6) тангенс угла наклона каждой прямой рис. 2 и 3 равен отношению констант равновесия реакции (1) и (4):

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{K}{K'}.$$

Определив графически тангенсы углов наклона для каждой прямой, нанесенных на рис. 2 и 3, и располагая значением K' — константы диссоциации сероводорода, можно вычислить константы равновесия реакции (1):

$$K = K' \operatorname{tg}\alpha.$$

Указанным методом были вычислены значения констант для температур 500, 450, 400 и 600° С (табл. 6).

Откладывая $\lg K$ против $1/T$, мы получили прямую линию (рис. 4), тангенс угла наклона которой дает значение для теплового эффекта реакции (1), равное 20 200 кал/моль избыточной серы. Как видно из рис. 4, наши данные хорошо легли на общую прямую. Это свидетельствует о постоянстве теплового эффекта реакции в исследуемом интервале температуры. Приведенная на рис. 4 прямая позволяет находить значения констант равновесия реакции (1) для любых температур. Сопоставляя реакции образования твердых рас-

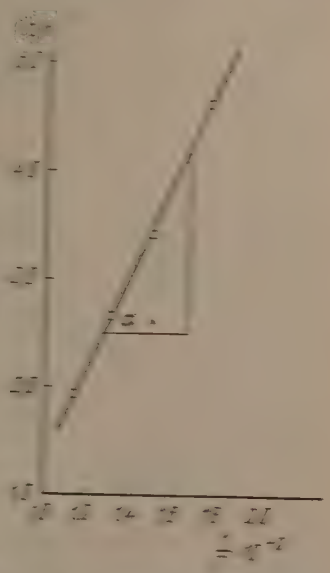


Рис. 4. Температурная зависимость константы равновесия реакции Fe + $\frac{1}{2}S_2$ = FeS (газ) — пунктиры и решетки Fe.

твора серы в моносульфиде железа, реакция (1), с реакцией образования чистого моносульфида и соответствующие им тепловые эффекты, можно вычислить теплоту образования «дырок» в решетке FeS.

$$Fe\ (\text{в решетке } FeS) + {}^1/_2 S_2\ (\text{газ}) = FeS\ (\text{тв.}) + \text{дырки (в решетке } FeS) - 20200\ \textit{кал}$$
$$Fe + {}^1/_2 S_2\ (\text{газ}) = FeS\ (\text{тв.}) - 37\,000\ \textit{кал};$$
$$Fe\ (\text{в решетке } FeS) - Fe = \text{дырки (в решетке } FeS) + 16800\ \textit{кал}.$$

Разница порядка 17000 *кал* связана с затратой энергии, идущей на образование дырок в решетке FeS.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось равновесие в системе $FeS - H_2S - H_2$ при температурах 300, 400, 500, 600° С и концентрациях H_2S в газовой фазе 12; 7,1; 3,5; 1,5%

2. На основании экспериментальных данных рассчитаны константа равновесия и тепловой эффект образования пирротинов — твердых растворов серы в моносульфиде железа.

3. Проведенная работа позволяет определять равновесные составы пирротинов в зависимости от температуры и отношения парциальных давлений сероводорода к водороду в газовой фазе.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
3.1.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова и Н. П. Соколова, Журн. физ. химии, 30, 1860, 1956.
2. С. В. Липин, Зап. Всеросс. минерал. общества, 75, 273, 1946.
3. G. Hagg, J. Sulchsdorf, Zs. phys. Chem., 22, 444, 1933.
4. G. Hagg, Nature, 91, 114, 1935.
5. H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., 231, 78, 1937.
6. H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., 246, 169, 1941.
7. Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд-во АН СССР, 1947.
8. Е. С. Макаров, Изв. АН СССР ОХН, № 1—4, 201, 1944.
9. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физ. химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, ч. 1, 1950.
10. Э. В. Брицкс, А. Ф. Капустинский, ЖРФ-ХО, 62, 2283, 1930.
11. C. B. Alcock a. F. D. Richardson, Nature, 168, 661, 1951.
12. В. С. Удинцева и Г. И. Чуфаров, Журн. прикл. химии, 14, 3, 1941.
13. K. Jellinek u. J. Zakovsky, Zs. anorg. Chem., 142, 1, 1925.
14. Ю. В. Карякин, Журн. прикл. химии, 11, 1575, 1938.
15. G. Wunderlich, Zs. Electroch. 56, 3, 1952.
16. Г. Льюис, М. Рэндель, Химическая термодинамика, Химтеорет., Л., 1936
17. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
18. C. Wagner, W. Schottky, Zs. phys. Chem. 11, 163, 1931.

ОСТАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР.

И. З. Фишер и Б. В. Бокуть

предыдущей статье [1] нами было показано, что молекулярные ции распределения $F_s(q_1, \ldots, q_s)$ для неограниченной двухфазной емы жидкость — пар с плоской свободной границей раздела удовлеяют уравнениям:

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT}\frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{v''kT} \int\limits_{(z_{s+1}<0)} \frac{\partial \Phi_{1,\,s+1}}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} + \\ + \frac{1}{v'kT} \int\limits_{(z_{s+1}>0)} \frac{\partial \Phi_{1,\,s+1}}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \qquad (1)$$

1,2, ..., где $v' = v'(T)$ и $v'' = v''(T)$ означают объем на частицу в жиди и насыщенном паре соответственно, а интегрирование проводится соответствующим полупространствам (жидкость лежит при $z > 0$, — при $z < 0$, переходный слой локализован вблизи плоскости 0). Остальные обозначения, как в [1].

Уравнения (1) очень сложны, и для их изучения необходимо разрабоприближенные методы их анализа и решения. Одному такому методу, скающему прямую физическую интерпретацию и дающему тем самым тую модель переходного слоя, посвящена настоящая статья.

Жидкость и ее насыщенный пар могут сосуществовать на отрезке ературной оси от тройной точки до критической. В последней $v' = v''$, дали от нее отношение (v'/v'') быстро убывает и в тройной точке дости- очень малых значений. Например, для аргона в тройной точке $''$) $\approx 0{,}005$ и даже на расстоянии 20° от критической точки $(v'/v'') <$ 1. Поэтому вдали от критической точки можно в (1) пренебречь первым гральным членом по сравнению со вторым, и мы получаем

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT}\frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{vkT} \int\limits_{(z_{s+1}>0)} \frac{\partial \Phi_{1,\,s+1}}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \qquad (2)$$

нтрих у v мы уже не пишем. Ясно, что такая замена (1) на (2) тем более а, чем дальше мы отстоим от критической точки, и допускаемая при погрешность будет порядка (v'/v''). Теория, построенная на основе нений (2), окажется тем самым ограниченной, поскольку она не тывает окрестности критической точки. Но как раз для этой области менима термодинамическая теория переходного слоя Ван-дер-Ваальса 3]. В этом смысле развиваемая ниже теория и теория Ван-дер-Ваальса лняют друг друг .

Уравнения (2) аналогичны уравнениям Н. Н. Боголюбова [4] и отлися от последних лишь областью интегрирования. Это позволяет, олько обобщив уравнения (2), придать им следующую физическую рпретацию. Рассмотрим произвольную однородную и однофазную емы при температуре T и с объемом на частицу v, занимающую полутранство $z > 0$ и ограниченную при $z = 0$ непроницаемой идеой потенциальной стенкой. Нетрудно видеть, что уравнения Н. Н. Бо-

голюбова для такой системы совпадут с уравнениями (2), если дополнить их условием, что

$$z_1,\ z_2,\ z_3, \ldots, z_s,\ z_{s+1}, \ldots \geqslant 0. \tag{3}$$

Таким образом, если хорошо изучить поведение такой системы, то при специальном выборе $v = v'(T)$ можно автоматически получить с погрешностью порядка (v'/v''), знание поведения реальной двухфазной системы при $z > 0$. Так что задача о системе у идеальной стенки может служить хорошим первым приближением для задачи о реальной двухфазной системе вдали от критической точки, если положить $v = v'(T)$. Дополнительные условия, которым должны удовлетворять функции F_s, остаются такими же, как в [1]

МИКРОПЛОТНОСТЬ У ИДЕАЛЬНОЙ СТЕНКИ

Изучим теперь некоторые свойства системы, ограниченной идеальной стенкой, считая T и v произвольными параметрами, так что, вообще говоря, $v \neq v'(T)$ и T может, например, оказаться больше критической температуры. В связи с ограничением (3) теперь удобно выбрать нормировочные коэффициенты a_s (см. [1]) так, чтобы

$$F_1(z) \to 1 \text{ при } z \to \infty. \tag{4}$$

Рассмотрим газовую систему; так как величина $(1/v)$ представляет собой малый параметр, то можно искать решения уравнений (2) в виде рядов:

$$F_s = F_s^{(0)} + \frac{1}{v} F_s^{(1)} + \frac{1}{v^2} F_s^{(2)} + \ldots, \tag{5}$$

аналогичных рядам в теории Н. Н. Боголюбова [4]. Процедура последовательного нахождения приближений F_s^k совершенно такая же, как в [4], и мы не будем на ней подробно останавливаться. Нас интересует лишь разложение для $F_1(z)$, которое после вычисления оказывается равным

$$F_1(z) = 1 + \frac{1}{v}\Big\{\int\limits_{(z'>0)} f(|q-q'|)\,dq' - \beta_1\Big\} +$$
$$+ \frac{1}{2v^2}\Big\{\iint\limits_{(z',z''>0)} f(|q'-q'|)\,f(|q-q''|)\,f(|q'-q''|)\,dq'dq'' - 2\beta_2\Big\} + \ldots \tag{6}$$

Здесь обозначено

$$f(r) = e^{-\Phi(r)/kT} - 1, \tag{7}$$

где $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал, и

$$\beta_1 = \int f(|q|)\,dq,$$
$$\beta_2 = \frac{1}{2}\iint f(|q|)\,f(|q'|)\,f(|q-q'|)\,dq\,dq' \tag{8}$$

представляют собой два первых «неприводимых» интеграла теории реальных газов [4,5]. В (6) q означает совокупность координат интересующей нас частицы, и можно положить $q = \{0, 0, z\}$.

Положим теперь в (6) $z = 0$ (т. е. $q = 0$). Нетрудно видеть, что в таком случае

$$\int\limits_{(z'>0)} f(|q'|)\,dq' = \frac{1}{2}\beta_1, \tag{9}$$

$$\iint\limits_{(z',z''>0)} f(|q'|)\,f(|q''|)\,f(|q'-q''|)\,dq'dq'' = \frac{2}{3}\beta_2,$$

оэтому при $z = 0$ из (6) вытекает, что

$$F_1(0) = 1 - \frac{\beta_1}{2v} - \frac{2\beta_2}{3v^2} - \ldots \tag{10}$$

ученный ряд (10) оказывается тождественным с уравнением состоя-, даваемым современной теорией реальных газов [4, 5]:

$$p = \frac{kT}{v}\left(1 - \frac{\beta_1}{2v} - \frac{2\beta_2}{3v^2} - \ldots\right). \tag{11}$$

тому мы приходим к интересному и важному соотношению, согласно орому непосредственно у идеальной стенки, при выполнении условия имеем

$$F_1(0) = \frac{pv}{kT}. \tag{12}$$

Докажем теперь, что соотношение (12) справедливо не только для а, но и для жидкости. Для этого мы дадим прямое молекулярно-кине-еское доказательство соотношения (12), одинаково справедливое для их фаз. Действительно, пусть $dn_t(\mathbf{w})$ означает число ударов частиц, ющих скорости между $\mathbf{w}$ и $\mathbf{w} + d\mathbf{w}$, о единицу площади идеальной нки, расположенной в плоскости XOY, за время t. Тогда импульс, едаваемый за это время стенке частицами при ударах о нее, рав-й pt, где p — давление на стенку, может быть записан в виде

$$pt = 2m\int |w_z|\, dn_t(\mathbf{w}) \qquad (w_z < 0). \tag{13}$$

есь интегрирование проводится по полупространству $w_z < 0$ в простран-е скоростей, и m есть масса частицы. Само $dn_t(\mathbf{w})$ равно

$$dn_t(\mathbf{w}) = \rho(0)\,|w_z|\, t f(\mathbf{w})\, d^3\mathbf{w}, \tag{14}$$

$f(\mathbf{w})$ — максвелловская функция распределения, $\rho(0)$ — плотность чис-частиц непосредственно у стенки и $d^3\mathbf{w} = dw_x dw_y dw_z$. Поэтому имеем

$$p = 2m\rho(0)\int w_z^2 f(\mathbf{w})\, d^3\mathbf{w}, \tag{15}$$

область интегрирования такая же, как в (13). Поэтому стоящий сь интеграл есть половина максвелловского среднего значения ква-та компоненты скорости частицы, и равен $^1/_2\ \overline{w_z^2} = (kT/2m)$. Под-вляя это в (15), получим

$$p = kT\rho(0). \tag{16}$$

плотность числа частиц $\rho(z)$ на любом расстоянии z от стенки связана нашей функцией $F_1(z)$ в силу условия (4) соотношением $v\rho(z) = F_1(z)$. этому $\rho(0) = (F_1(0)/v)$ и, подставляя это в (16), опять приходим к урав-нию (12). Так как величина промежутка времени t в (13) не имеет зна-ния для полученного результата, то ясно, что при t, достаточно малом, иведенные рассуждения одинаково справедливы как для газа, так и для дкости.

Перейдем к обсуждению полученного результата. Поскольку для ов, при не слишком больших давлениях, величина (pv/kT) всегда изка к единице, то из (12) вытекает, что для них микроплотность $F_1(z)$ пристеночном слое мало отличается от своего значения в объеме газа. ше температуры Бойля мы имеем в пристеночном слое некоторый из-ток плотности, ниже температуры Бойля — некоторый недостаток отности. При температуре Бойля микроплотность везде примерно инакова и непосредственно у стенки точно равна своему значению

в объеме газа. Для идеального газа мы имели бы $F_1(z) \equiv 1$ для всех z. Молекулярно-кинетическое истолкование этих эффектов очевидно.

Более интересен случай жидкости. Здесь всегда $(pv/kT) < 1$. В таблице приведены значения $F_1(0)$ для аргона для различных температур от 83,7° К (тройная точка) до 150,7° К (критическая точка) вдоль кривой равновесия жидкость — пар, рассчитанные по (12) согласно данным относительно $p - v - T$-свойство аргона из [6, 7]. Из этой таблицы видно, что даже вблизи критической точки $F_1(0)$ сравнительно мало́, а вдали от нее $F_1(0)$ принимает очень маленькие значения.

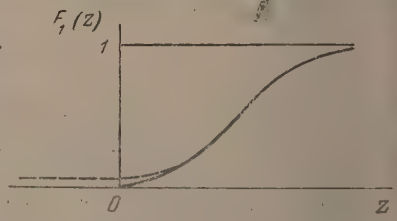
T°, К	$F_1(0) = \frac{pv}{kT}$
83,7	0,0028
84,35	0,0033
91,8	0,0069
126,7	0,0645
144,1	0,1479
149,0	0,1922
150,7	0,2923

Из полученного результата вытекает следующее заключение относительно степени точности приближенных уравнений (2) и характера их решений. Рассмотрим уравнение для $F_1(z)$, т. е. положим в (2) $s = 1$. Вдали от критической точки $F_1(0)$ очень мало, и по порядку величины такое же, как и величина отношения (v'/v''), дающего величину погрешности при переходе от точных уравнений (1) к уравнениям (2). Действительно, мы имеем вдали от критической точки

$$F_1(0) = \frac{pv'}{kT} = \frac{pv''}{kT}\,\frac{v'}{v''} \approx \frac{v'}{v''}.$$

Например, для аргона при 126,7° К экспериментальное значение (v'/v'') равно 0,077, а при 91,8° К — 0,005, что близко к соответствующим числам таблицы. Но при принятой нами нормировке (4) величина (v'/v'') совпадает с предельным значением $F_1(z)$, которое получилось бы из точных уравнений (1) при $z \to -\infty$ (т. е. в глубине газа; см. [1]). Таким образом, если бы в точных уравнениях (1) мы бы интересовались газовой областью, то оказалось бы, что $F_1(-\infty) \approx F_1(0)$, т. е. при перемещении от $z = -\infty$ вплоть до $z = 0$, $F_1(z)$ менялось бы очень незначительно, по сравнению с величиной $F_1(+\infty) = 1$, и, следовательно, вся переходная область между газом и жидкостью лежала бы при $z > 0$. Но область положительных z достаточно точно описывается уравнениями (2).

Сказанное иллюстрируется на рисунке, где сплошной линией показан (схематический) ход $F_1(z)$ согласно (2) при $v = v'$ и T, далеких от критической точки. Пунктирной линией изображено исправление, которое надо было бы ввести при переходе к решению точной задачи (1). Мы видим, что локализация и структура переходного слоя в основном остаются неискаженными при замене точной задачи (1) приближенной задачей (2).



Таким образом мы видим, что вдали от критической точки уравнения (2) с большой точностью описывают свойства переходного слоя между фазами, и идеализированная задача о жидкости у идеальной стенки может служить хорошей моделью для реальной свободной границы жидкость — пар. Физически такая модель вполне оправдана, так как она означает пренебрежение влиянием молекул пара на структуру переходного слоя. Вдали от критической точки плотность пара очень мала, и такое пренебрежение законно.

СУПЕРПОЗИЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Уравнения (2) представляют собой бесконечную систему уравнений, при попытке разрешить их мы встречаемся с теми же непреодолимыми рудностями, как и в случае уравнений Н. Н. Боголюбова. Поэтому еобходимо обратиться к каким-то приближениям, которые еще более простили бы задачу. Поскольку основной интересующей нас величиной вляется $F_1(z)$, то цель была бы достигнута, если бы удалось приближенно ыразить в конечном виде $F_2(q, q')$ через $F_1(q)$. Тогда уравнение (2) при $= 1$:

$$\frac{\partial F_1(q)}{\partial q} + \frac{1}{vkT} \int\limits_{(z'>0)} \frac{\partial \Phi(|q-q'|)}{\partial q} F_2(q, q')\, dq' = 0, \tag{17}$$

ревратилось бы в замкнутое уравнение для нахождения $F_1(q)$.

Это может быть сделано, если, аналогично известному «суперпозиционному приближению» теории жидкостей, положить

$$F_2(q, q') = F_1(q) F_1(q') g(|q-q'|), \tag{18}$$

де $g(r)$ — предполагаемая известной радиальная функция распределеия рассматриваемой жидкости. Аппроксимацию (18) мы также будем азывать суперпозиционным приближением.

Подстановка (18) в (17) позволяет придти к нелинейному интегральому уравнению для определения $F_1(q) = F_1(z)$. Соответствующая заача уже рассматривалась, в другой связи, одним из авторов [8]. Поэтому ы здесь ограничимся окончательным результатом. Если ввести функцию

$$\varepsilon(\rho) = \int\limits_{\infty}^{\rho} \Phi'(t) g(t)\, dt, \tag{19}$$

де $\Phi'(t)$ означает производную от межмолекулярного потенциала, то скомое уравнение имеет вид:

$$vkT \ln F_1(z) = 4\pi \int\limits_0^\infty \varepsilon(\rho) \rho^2 d\rho - 2\pi \int\limits_0^\infty K(|z-\zeta|) F_1(\zeta)\, d\zeta, \tag{20}$$

ричем его ядро $K(|x|)$ равно

$$K(|x|) = \int\limits_{|x|}^{\infty} \varepsilon(\rho) \rho d\rho. \tag{21}$$

Ірн этом переменная z в (20) меняется в пределах $0 \leqslant z \leqslant \infty$, и автоатически выполнено условие (4).

Интегральное уравнение (20) полностью определяет, в рассматриваеом приближении, структуру и свойства переходного слоя жидкость — ар. Характер его решения, в свою очередь, определяется значением араметров T и v и видом ядра $K(|z-\zeta|)$, т. е. в конечном итоге — видом ункции $g(r)$. Но радиальная функция распределения $g(r)$ целиком опрееляет собой объемные свойства жидкости [4], поэтому мы приходим окончательному заключению, что свойства поверхностного слоя, в частости его структура, зависят от свойств жидкости в ее объеме.

Решение уравнения (20) по экспериментально известным функциям (r) все еще связано с большими трудностями, и без применения совреенных счетных машин едва ли возможно. Пока мы можем ограничиться ишь следующими замечаниями. В работе [8] было показано, что вдали т стенки, на расстоянии, превышающем несколько молекулярных

диаметров, функция $F_1(z)$ мало отличается от единицы и имеет осциллирующий характер:

$$F_1(z) = 1 + \sum_n A_n e^{-\alpha_n z} \cos(\beta_n z + \gamma_n). \tag{22}$$

Это вполне аналогично такому же свойству функции $g(r)$.

Затем можно попытаться получить хотя бы грубое представление о виде решения уравнения (20), если подставить в правую сторону единицу вместо $F_1(\zeta)$. Соответствующие расчеты с $\varepsilon(\rho)$ и $K(|x|)$, найденными при помощи экспериментальных радиальных функций для аргона вблизи тройной точки, привели к $F_1(z)$ примерно такого же вида, как показано сплошной линией на рисунке. Характерные осцилляции здесь еще не обнаруживаются и вся переходная область имеет размеры в несколько молекулярных диаметров.

Авторы надеются скоро вернуться к более точному решению основного уравнения (20).

ВЫВОДЫ

Показано, что пристеночный слой жидкости, ограниченной идеальной стенкой, может вдали от критической точки служить хорошим приближением для реального переходного слоя свободной границы раздела жидкость — пар. Получено интегральное уравнение для микроплотности жидкости у идеальной стенки в суперпозиционном приближении.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила
20.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер и Б. В. Бокуть, Журн. физ. химии, 30, 2547, 1956.
2. G. Bakker, Handbuch d. Experimentalphisik, B. 6, 1928.
3. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, ГИТТЛ, 1944.
4. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ГИТТЛ, 1946.
5. Дж. Майер и М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИИЛ, 1952.
6. Ж. де-Бур, Усп. физ. наук, 51, 41, 1953.
7. A. Eisenstein, N. Gingrich, Phys. Rev., 62, 261, 1942.
8. И. З. Фишер, ЖЭТФ, 28, 171, 1955.

ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ. I

Д. Н. Шигорин

В предыдущих статьях [1—5] нами были отмечены некоторые закономерности теории химического строения А. М. Бутлерова и квантовой химии, которые могут быть положены в основу построения электронной модели химического строения молекул. Эти закономерности настолько значительны, что их без преувеличения можно называть принципами.

Принцип соответствия между порядком химической связи атомов и распределением электронной плотности в молекуле как по величине, так и по характеру ее распределения в пространстве по отношению к ядрам [4, 6—8].

Известно, что порядок химической связи атомов характеризуется последовательностью сцепления определенного числа данных атомов и пространственным их расположением. Следует отметить, что валентное состояние атомов в молекуле определяется заданным порядком химической связи атомов и их взаимным влиянием. Поэтому характеристика валентного состояния атомов в молекуле является признаком данного порядка химической связи атомов.

Особенности пространственного распределения электронной плотности относительно ядер в молекуле в зависимости от порядка химической связи атомов и их природы составляют наиболее существенную черту химического строения соединений. Молекулы этана, этилена, ацетилена, изола, октациклотетраена характеризуются различными порядками химической связи атомов; поэтому для каждого из них существует свое распределение электронной плотности в пространстве по отношению к ядрам, а это и определяет их специфическую химическую природу.

Следовательно, данному порядку химической связи атомов в молекуле соответствует определенное распределение электронной плотности в пространстве по отношению к ядрам. Очевидно, что существование определенных типов связей в рядах соединений [9] объясняется принципом соответствия между порядком химической связи атомов и распределением электронной плотности в молекулах. Принцип максимального обобществления движения валентных электронов.

Методы квантовой химии вскрыли важнейшую закономерность, отражающую корпускулярно-волновые свойства электронов, а именно: движение электронов в поле нескольких ядер обусловливает стабилизацию молекулы [10, 11]. Это самое большое достижение квантовой химии наших дней. Принцип периодического взаимосвязанного действия (движения) электронов [4,8].

Принцип максимального обобществления (взаимодействия) валентных электронов исключает представление об образовании химических связей только парами электронов, а также их насыщаемость, сводящуюся только к попарному насыщению спинов электронов. Из сущности квантово-механических закономерностей следует, что именно взаимодействие ансамбля π-электронов с антипараллельными спинами, а не образование изолированных электронных пар обусловливает стабилизацию соединений с сопряженными связями. Встает вопрос: каков характер взаимодействия π-электронов в ансамбле, чем в основном определяется их распределение относительно ядер?

Пребывание π-электрона атома C_0 (схема 1, *а* — *д*) в поле соседних атомов (степень его участия в образовании химических связей с этими атомами) зависит от величины энергии электронов. В свою очередь, энергия H

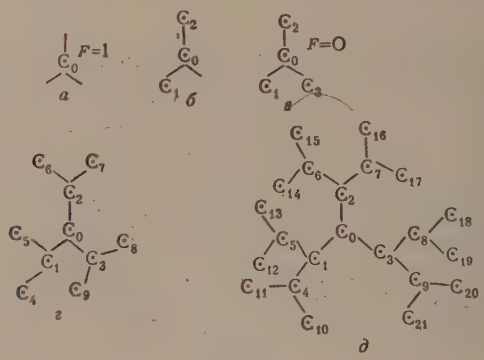


Схема I

π-электрона данного атома (C_0), одновременно взаимодействующего с π-электронами нескольких соседних атомов, уменьшается по мере увеличения числа соседей. Это может быть обосновано следующим образом.

Согласно соотношению неопределенности Гейзенберга [10]

$$\Delta P_x \Delta P_y \Delta P_z = \frac{h^3}{\Delta\tau},$$

средняя кинетическая энергия валентного электрона уменьшается с увеличением пространства ($\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z$), в котором он движется. Более непосредственно это видно из соотношения $T \sim \rho^{5/3}$(ρ — средняя электронная плотность в пространстве, занимаемом электроном). С другой стороны, на основании теоремы вириала средняя кинетическая $\overline{T}$ и потенциальная $\overline{U}$ энергии связаны соотношением $-\overline{U} = 2\overline{T}$. Так как по определению полная энергия $H = U + T$, то можно написать выражения $\overline{T} = -\overline{H}$, а $\overline{U} = 2\overline{H}$. Из этих соотношений видно, что с уменьшением кинетической энергии частицы также уменьшается ее полная энергия H. Очевидно, что увеличение числа ближайших соседей данного атома C_0, имеющих π-электроны, приводит к увеличению пространства $\Delta\tau$, в котором происходит взаимодействие π-электрона атома C_0 с π-электронами окружающих его атомов. Иначе сказать, потенциальная яма для π-электрона атома C_0 возрастает с увеличением числа его ближайших соседей. Следовательно, энергия валентного электрона в молекуле зависит от числа соседних π-электронов и падает с их ростом. Естественно, что величина энергии электрона в молекуле зависит от природы атомов. Это определяет также степень ненасыщенности (F — индекс свободной валентности) данного атома C_0. С увеличением числа соседей ненасыщенность атома должна падать. Сказанное имеет место в изолированных группировках атомов (схема 1, *а* — *в*). В молекулах же с сопряженными связями степень участия π-электронов ближайших соседних атомов во взаимодействии с π-электроном данного атомма C_0 будет зависеть также от числа последующих соседей (схема 1, *г*, *д*).

С увеличением числа последующих соседей (C_4— C_9) будет уменьшаться энергия π-электронов ближайших соседей (C_1— C_3); это приведет к ослаблению их взаимодействия с π-электроном атома C_0. Поэтому энергия и ненасыщенность (F) этого атома будут расти по мере увеличения числа последующих соседей. Мы пришли [4, 8, 12] к выводу, что характер взаимодействия π-электронов в ансамбле таков, что усиление (или ослаб-

ление) взаимодействия π-электрона данного атома с π-электронами одних соседних атомов приводит к ослаблению (или усилению) его взаимодействия с π-электронами других соседних атомов, что равносильно соответствующему изменению «резонансных» интегралов π-электронов атомов. Эту важную закономерность взаимодействия электронов (вообще и, в частности, π-электронов) в соединениях с сопряженными связями мы называем принципом периодического взаимосвязанного действия электронов и формулируем в общем случае следующим образом.

Принцип взаимодействия π-электронов с антипараллельными спинами в молекуле состоит в том, что энергия их взаимодействия при изменении числа соседей, их геометрического расположения или природы изменяется так, что усиление взаимодействия с одним из соседних атомов приводит к ослаблению взаимодействия с другими.

Нами было показано [8], что в молекулах (циклических или линейных) с сопряженными связями распределение электронной плотности, чередование максимумов электронных плотностей (простых и кратных связей) или их выравненность (бутадиен, бензол) обусловлены заданным порядком химической связи атомов (числом соседей, их геометрическим расположением и природой), а также благодаря ярко выраженным свойствам π-электронов к обобществлению и периодическому характеру их взаимодействия.

Таким образом электронная модель химического строения молекул с сопряженными связями, основанная на трех выше отмеченных принципах, рассматривает обобществленное движение π-электронов молекулы в периодическом потенциальном поле атомных остовов.

Мы еще раз подчеркиваем, что модель периодически меняющегося потенциального поля в молекулах с сопряженными связями возникает лишь благодаря порядку химической связи атомов в данном классе соединений и периодического характера взаимодействия обобществленных электронов. Основным положением рассматриваемой электронной модели химического строения соединений с сопряженными связями является то, что энергия π-электрона H в молекуле в основном определяется числом ближайших n и последующих n_1 соседей, а также их природой, характеризуемой электроотрицательностью атомов z_c и z_1. Итак, энергию π-электронов мы можем выразить

$$H = \varphi(n, n_1, z_c, z_x).$$

В молекулах, в которых $z_c = z_x$, энергия π-электрона приближенно может рассматриваться как функция, зависящая в основном от числа ближаших и последующих соседей:

$$H = C(z)\,\varphi_1(n, n_1).$$

Так как величина пространства (потенциальной ямы), находящегося в распоряжении каждого валентного электрона, изменяется пропорционально числу соседей, то энергия электрона также будет линейно изменяться с изменением числа ближайших и последующих соседей. Найдем эту зависимость для соединений углерода, имеющих сопряженные связи.

Валентное состояние атомов в рассматриваемом случае одинаково и задано данным порядком химической связи атомов. Пусть дан атом углерода (схема 1, *а*), который образует три σ-связи и имеет один свободный π-электрон. Энергия π-электрона равна H_0. По мере увеличения числа соседей (имеющих π-электроны) его энергия будет уменьшаться, что можно записать так:

$$H_1 = H_0 - kn,$$

где n — число ближайших соседей (схема 1, *в*). При увеличении числа последующих соседей энергия π-электрона атома C_0 (схема 1, *д*) будет возрастать вследствие уменьшения энергии π-электронов соседних атомов

Таким образом можно сказать, что с увеличением числа ближайших соседей потенциальная яма для электрона атома C_0 увеличивается, а с увеличением числа последующих соседей — уменьшается. Тогда уравнение изменения энергии π-электрона атома C_0 можно записать в виде

$$H = H_0 - kn + k_1 n_1,$$

где n_1 — число последующих соседей. Если энергия электрона изменяется пропорционально числу соседей, то $k = \Delta H$, а $k_1 = \Delta H/6$. Следовательно, уравнение изменения энергии электрона в зависимости от числа ближайших и последующих соседей запишется

$$H = H_0 - \Delta H n + \frac{\Delta H}{6} n_1. \quad (1)$$

где $\Delta H = k$ и $k_1 = \Delta H/6$ характеризуют изменение энергии электрона при изменении числа ближайших и последующих электронов на единицу. Отношение коэффициентов $k : k_1 = 6$ следует из рассмотрения схемы 1,*б*. Очевидно, что участие π-электронов в образовании связей между соседними атомами будет зависеть от их энергетических состояний, т. е., в конечном счете, от числа ближайших и последующих соседей. Из сказанного выше ясно, что любые свойства S атомов и связей молекулы мы можем рассматривать, как величины, линейно зависящие от числа ближайших и последующих соседей

$$S = C_1(z)\varphi_2(n, n_1).$$

Таким образом свойства связи или атомов в соединениях с сопряженными связями могут быть определены по уравнению

$$S = S_0 \mp \Delta S n \pm \frac{\Delta S}{6} n_1. \quad (2)$$

Если учесть влияние дальнейших соседей n_2, то можно показать, рассматривая схему 1,*б*, что уравнение (2) будет иметь дополнительный член $\mp \Delta S/6 \cdot 12$ и запишется так:

$$S = S_0 \mp \Delta S n \pm \frac{\Delta S}{6} n_1 \mp \frac{\Delta S}{6 \cdot 12} n_2. \quad (3)$$

В этом уравнении числа 6 и 12 соответствуют максимальному числу последующих ($n_{1,m}$) и дальнейших ($n_{2,m}$) соседей данного атома. В окончательном виде уравнение (3) можно представить следующим образом:

$$S = S_0 \mp \Delta S n \pm \frac{\Delta S}{n_{1,m}} n_1 \mp \frac{\Delta S}{n_{1,m} n_{2,m}} n_2 \pm \ldots \quad (4)$$

Тогда ненасыщенность атомов, например (F — индекс свободной валентности), может быть рассчитана по уравнению:

$$F = F_0 - \Delta F n + \frac{\Delta F}{6} n_1. \quad (5)$$

После подстановки значения $F_0 = 1$, а $\Delta F = F_0/3$ уравнение (5) примет вид:

$$F = 1 - 0{,}333\, n + 0{,}0555\, n_1. \quad (6)$$

С учетом дальнейших соседей

$$F = 1 - 0{,}333\, n + 0{,}0555\, n_1 - 0{,}0046\, n_2. \quad (7)$$

Если ΔF определить по бензолу (методом молекулярных орбит), тогда для F будем иметь выражение:

$$F = 1 - 0{,}358\, n + 0{,}0593\, n_1 - 0{,}005\, n_2.$$

Уравнение для определения степени двоесвязанности (N — индекс связи) будет иметь вид

$$N_{\sigma+\pi} = N_0 - \Delta N n + \frac{\Delta N}{6} n_1. \quad (8)$$

В этом уравнении n и n_1 — числа ближайших и последующих соседей данной связи, что показывает анализ схемы 1,∂. Если $N_0 = 2$ (в этилене), а $\Delta N = 0{,}2$ (вычислена по бензолу), то расчетное уравнение для $N_{\sigma+\pi}$ будет иметь выражение

$$N_{\sigma+\pi} = 2 - 0{,}2\,n + 0{,}0333\,n_1. \quad (9)$$

Соответственно этому уравнение для N_π запишется так:

$$N_\pi = 1 - 0{,}2\,n + 0{,}0333\,n_1.$$

Аналогичным образом может быть построено уравнение для определения длин связей

$$l = l_0 + \Delta l \cdot n - \frac{\Delta l}{6} n_1. \quad (10)$$

В этом уравнении $l_0 = 1{,}34$ или $1{,}33$ Å (длина связи в этилене), а $\Delta l = 0{,}030$ или $0{,}036$ легко определить, если воспользоваться значением межатомного расстояния (1,39 Å) C ⋯ C в бензоле. После подстановки получим выражение

$$l = 1{,}340 + 0{,}030\,n - 0{,}005\,n_1 \text{ или } l = 1{,}33 + 0{,}036\,n - 0{,}006\,n. \quad (11)$$

Уравнения для определения длин связей C = C и C — C в цепочечных соединениях с сопряженными связями соответственно имеют вид:

$$l = 1{,}34 + 0{,}012\,n - 0{,}002 n_1 \quad (12)$$

$$l = 1{,}54 - 0{,}048\,n + 0{,}008\,n_1. \quad (13)$$

В последнем уровнении n и n_1 — числа ближайших и последующих π-электронов связи C — C; при $n = n_1$ это уравнение запишется так (ср. [13]):

$$l = 1{,}54 - 0{,}04\,n. \quad (14)$$

Если известен закон изменения межатомных расстояний, то нетрудно установить зависимость для распределения π-электронной плотности по связям. Для соединений, у которых валентное состояние атомов углерода одинаково, можно принять, что изменение длины связи будет пропорционально изменению величины π-электронной плотности (Z_π).

Тогда уравнение для определения величины π-электронной плотности любой связи будет иметь вид:

$$Z_\pi = \frac{L - l}{k_\pi} = \frac{[L - (l_0 \pm \Delta l n \mp \Delta l / 6\, n_1)]}{k_\pi}, \quad (15)$$

где $L = 1{,}54$ Å (в этане), а k_π — величина укорочения связи, приходящаяся на один π-электрон. Значение k_π можно определить различными путями. Если определить его без учета индекса свободной валентности, то $k_\pi = 0{,}15$ Å / электрон (по бензолу). В этом случае уравнение дает величины Z_π, близкие к литературным. Однако будет более правильно, если Z_π определять с учетом F, тогда $k_\pi = 0{,}25$ (по бензолу). Сумма электронных плотностей по всем связям и атомам равна общему числу π-электронов в системе:

$$N_{эл} = \sum_i (F + Z_\pi). \quad (16)$$

На основании общего уравнения (2) для определения Z_π можно так написать выражение:

$$Z_\pi = Z_{\pi,0} - \Delta Z_\pi n + \frac{\Delta Z_\pi}{6} n_1. \quad (1$$

Например, расчетное уравнение для Z_π связей циклических соеди ний без учета F будет иметь вид

$$Z_\pi = 1{,}333 - 0{,}2\,n + 0{,}0333\,n_1.$$

Для определения энергии связи C = C будем иметь следующее выражен

$$E = E_0 - \Delta E n + \frac{\Delta E}{6} n_1. \quad (1$$

Если $E_0 = 101{,}16$ *ккал* энергия изолированной двойной связи по Сы кину [11]), $\Delta E = 6{,}945$ *ккал* (определена по бензолу), то в качестве счетного уравнения для энергии связей C = C имеем

$$E = 101{,}16 - 6{,}945\,n + 1{,}158\,n_1. \quad (1$$

Энергия образования молекулы рассчитывается как сумма энергии р личных типов связей

$$E_{\text{M}} = \sum_i E_{\text{C-H}} + \sum_j E_{\text{C=C}}. \quad (2$$

В рассматриваемой электронной модели химического строения молек каждый тип связи определяется числом ближайших и последующих со дей. Однако энергию образования молекулы можно представить как сум энергии C — H, σ-CC и π = CC связей. В таком расчете предполагает что энергия σ-CC и C — H связей в молекулах с сопряженными связя остаются постоянными ($E_{\text{C-H}} = 85{,}56$ *ккал* и $E_{\text{C-C}} = 62{,}77$ *ккал* по Сы кину [11]). Энергия π-связи, которая изменяется в зависимости от чис ближайших и последующих соседей, рассчитывается по уравнению:

$$E_\pi = E_{0,\pi} - \Delta E_\pi n + \frac{\Delta E_\pi}{6} n_1. \quad (2$$

Значения $E_{0,\pi} = 38{,}39$ *ккал* и $\Delta E_\pi = 6{,}945$ *ккал* определяются из этиле и бензола. Тогда энергия π — C — C связи в соединениях может бы определена по уравнению

$$E_\pi = 38{,}39 - 6{,}945\,n + 1{,}158\,n_1. \quad (2$$

Полная энергия π-электронного взаимодействия будет равна

$$\varepsilon_\pi = \sum_j E_\pi.$$

Энергия образования молекулы может быть определена, как

$$E_{\text{M}} = \sum_i E_{\text{C-H}} + \sum_k E_{\text{C-C}} + \sum_j E_\pi. \quad (2$$

Энергию любой π — C — C связи можно выразить через «кулоновский» (и «резонансный» $\beta_0 = \int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ интегралы изолированной π-связи, урав ние, выражающее такую зависимость, будет иметь вид:

$$E = (2C + 2\beta_0) - \frac{3C + 2\beta_0}{5} n + \frac{3C + 2\beta_0}{30} n_1. \quad (2$$

Аналогичным образом можно выразить «резонансный» интеграл π-электрона атома, имеющего n ближайших, n_1 последующих и n_2 дал

ейших соседей через «резонансный» интеграл β_0 электрона, имеющего олько одного ближайшего соседа (как в этилене). Общее уравнение будет меть вид

$$\beta = \beta_0 + \Delta\beta\,(n-1) - \frac{\Delta\beta}{6} n_1 + \frac{\Delta\beta}{72} n_2. \tag{25}$$

сли воспользоваться значением «резонансного» интеграла для π-электрона бензоле ($^8/_6\,\beta_0$), то «резонансный» интеграл любого π-электрона в моле-уле будет равен

$$\beta = \beta_0\,[1 + 0{,}49\,(n-1) - 0{,}0816\,n_1 + 0{,}0068\,n_2]. \tag{26}$$

Если часть соседей m являются гетероатомами, тогда для β_c будем меть уравнение:

$$\beta_c = \beta_0\left[1 + 0{,}49\left(n - 1 - m + \frac{Z_x}{Z_c} m\right) - 0{,}0816\left(n_1 - m_1 + \frac{Z_x}{Z_c} m_1\right) + \right.$$
$$\left. + 0{,}0068\left(n_2 - m_2 + \frac{Z_x}{Z_c} m_2\right)\right];$$

β π-электрона гетероатома будет равен

$$= \beta_0 \cdot \frac{Z_x}{Z_c}\left[1 + 0{,}49\left(n - 1 - m + \frac{Z_x}{Z_c} m\right) - 0{,}0816\left(n_1 - m_1 + \frac{Z_x}{Z_c} m_1\right) + \right.$$
$$\left. + 0{,}0068\left(n_2 - m_2 + \frac{Z_x}{Z_c} m_2\right)\right].$$

В этих уравнениях n, n_1, n_2 — общее число соответствующих соседей: , m_1, m_2 — число соседних гетероатомов; Z_x и Z_c — электроотрицатель-ости гетероатома и атома углерода.

Видно, что β характеризует степень участия π-электрона данного атома образовании связей с его ближайшими соседями в зависимости от числа природы последующих и дальнейших его соседей. Иначе говоря, этот нтеграл характеризует величину потенциальной ямы данного π-элек-рона. «Резонансный» интеграл β может служить мерой ненасыщенности ома; чем больше β, тем меньше F. Очевидно, что разность «резонансных» нтегралов электрона с учетом и без учета его взаимодействия со всеми седями и составляет величину отклонения от обычной аддитивности ли, как ее иногда называют, величиной «сопряжения» или «резонанса»), ссчитанную на один π-электрон. Обозначим эту величину

$$\varepsilon_0 = \beta - \beta_0. \tag{27}$$

сно, что уравнение для определения ε_0 будет иметь вид

$$\varepsilon_0 = \beta_0\,[0{,}49\,(n-1) - 0{,}0816 n_1 + 0{,}0068 n_2]. \tag{28}$$

бщая величина отклонения от обычной аддитивности будет равна сумме

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_0. \tag{29}$$

Расчеты показывают приблизительное постоянство произведения $F \approx \text{const}$.

Полная «обменная энергия» π-электронов в системе будет равна сумме ех «резонансных» интегралов

$$E_0 = \sum_i \beta. \tag{30}$$

нтеграл β, соответственно его физическому содержанию, более правиль-о следует называть интегралом обобществления π-электронов, а E_0 — нергией обобществления π-электронов молекулы.

По вышеприведенным уравнениям нами были рассчитаны величин ненасыщенности (F), двоесвязанности (N), длины связей (l), энергии свя зей, энергии образования молекул и другие характеристики для боль шего числа соединений. Полученные величины хорошо согласуются с опыт ными данными. Точность расчетов по уравнениям будет зависеть от вы бранных значений постоянных ΔS и S_0. Результаты расчетов и их сопо ставление с опытными и литературными величинами будут сообщен в последующих статьях. Уравнения (2) и (3) позволяют свести решени многоэлектронной задачи к двухэлектронной. Если будет известна двух электронная волновая функция, то при помощи уравнений (2) и (3) можн построить волновую функцию для многоэлектронной системы.

УЧЕТ σ,π-СОПРЯЖЕНИЯ И ПРИРОДЫ АТОМОВ

Если мы имеем порядок химической связи атомов, который может быт назван как σ, π-сопряжение, то энергетически выгодно, чтобы σ-электроны образующие σ — C — H связь, принимали участие во взаимодействи с π-электронами системы. Однако недеформированное σ-электронно облако, вытянутое вдоль связи, не может взаимодействовать с π-электро нами, так как интеграл, характеризующий это взаимодействие, раве нулю:

$$\int \psi_\sigma h \psi_\pi d\tau = 0$$

(h — оператор взаимодействия).

Для включения σ-электронного облака связи C — H во взаимодействи с π-электронным облаком необходима его деформация в направлени к атому углерода и перпендикулярно к связи ($\sigma \to \pi$). Тогда соответствую щий интеграл, характеризующий взаимодействие, не будет равен нулю

$$\int \psi_{\sigma\to\pi} h \psi_\pi d\tau \neq 0.$$

Сказанное можно иллюстрировать условной схемой 2. Возникшие результате этого изменения в одной части молекулы передаются согласн принципу периодического взаимодействия электронов на всю цеп атомов

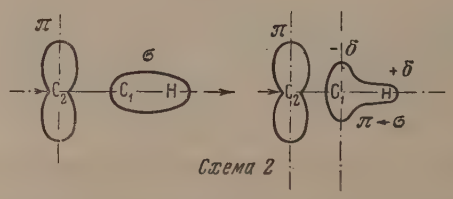


Схема 2

Таким образом при σ, π-сопряжении происходят изменения энергети ческих состояний электронов, деформация их электронных облаков ($\sigma \to \pi$ и $\pi \to \sigma$), обеспечивающая максимальное обобществление элек тронов и, следовательно, стабилизацию молекулы.

Экспериментальные факты, заимствованные из литературы и получен ные нами, доказывают наличие эффектов деформации электронных обла ков связей в направлении $\sigma \to \pi$ и $\pi \to \sigma$. С такого рода явлениями м встречаемся в молекуле ацетона и его производных. Полученные мно совместно с Н. И. Шевердиной спектры комбинационного рассеяния свет фторпроизводных ацетона, этилового эфира, уксусной кислоты, ацетил ацетона и ацетоуксусного эфира могут служить подтверждением наличи указанного эффекта [7].

Рентгеноструктурные данные также указывают на изменение электрон ных плотностей связей при σ, π- и π-сопряжениях. Так, например, межатом ные расстояния C=O в жирных кетонах 1,14 ÷ 1,22 Å [14], а в бензохинон

5] и антрохиноне [16] соответственно равны: 1,14 и 1,15 Å; частота же лентного колебания группы C = O в ацетоне 1710 $см^{-1}$, а в антрахиноне бензохиноне 1670 $см^{-1}$. Соотношение частот указывает на бо́льшую ектронную плотность в связи C = O в молекуле ацетона по сравнению руппой C = O бензохинона и антрахинона. В молекуле ацетона π-электронная плотность связи C=O существенно деформирована вдоль связи $\rightarrow \sigma$ или $\pi \rightarrow \pi_{деф}$, что приводит к увеличению электронной плотности связи и рентгеновского межатомного расстояния (которое измеряется жду максимумами электронных плотностей, а не между центрами ядер).

В бензохиноне или антрахиноне электронная плотность связи =O деформирована в направлении, перпендикулярном к связи $\pi_{деф.}$ $\pi \rightarrow$; электронная плотность связи приобретает все свойства, ей присущие, о обеспечивает наиболее эффективное взаимодействие π-электронов ей молекулы. Это объясняет уменьшение электронной плотности и рентновского межатомного расстояния в связи C=O бензохинона и антранона, а также меньшее значение частоты валентного колебания группы =O.

На основании общих представлений, развитых нами в работах [8] изменении электронных плотностей $\sigma \rightarrow \pi$ и $\pi \rightarrow \sigma$ в результате взаимго влияния атомов, было сделано предположение о существенном изменении электронной плотности как вдоль связи (в направлении электрорицательного атома), так и в направлении, перпендикулярном связи $\rightarrow \pi$) для групп X — H, участвующих в образовании водородных язей. Явление изменения электронной плотности связи X — H... обенно характерно проявляется в водородных связях, в образовании торых принимают участие π-электроны групп или молекулы в целом 7—19].

Для решения вопросов о форме электронного облака важное значение дет иметь сопоставление данных рентгеноструктурного и нейтронографического анализа.

Явления деформации электронной плотности в связях при наличии π- и π-сопряжении также подтверждаются резким ростом интенсивности лос группы C=O в спектрах комбинационного рассеяния при переходе несопряженной C=O к сопряженной [20]

$$> C = C - C = 0.$$

В этой молекуле с сопряженными связями $\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}-\overset{4}{O}$ (точки про-

ций облаков π-электронов), π-электроны атомов C_2 и C_3 одновременно аимодействуют с двумя соседями, причем их взаимодействие между ими атомами выражено значительно слабее по сравнению с взаимодействием между атомами C_1— C_2 и C_3— O_4. Резкое возрастание $\partial\alpha/\partial q$, ределяющей интенсивность комбинационного рассеяния у соединений опряженными связями, связано с увеличением взаимодействия π-электронов соседних атомов C_2— C_3, вследствие их сближения в процессе ектронно-колебательного возбуждения и деформацией π-электронной отности ($\pi_{деф} \rightarrow \pi$) связи C=O, обеспечивающей максимальное обобщевление π-электронов.

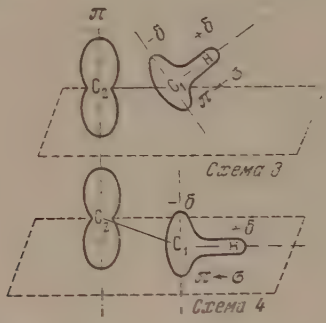
Определим геометрические условия, удовлетворяющие максимальному аимодействию электронов (перекрыванию электронных облаков). Известно, что условие параллельности осей π-электронных облаков обеспевает наиболее эффективное их взаимодействие. Это квантово-химическое ловие также, повидимому, применимо и к взаимодействию π-электронго облака с деформированной составляющей σ-электронного облака $\rightarrow \pi$), сопряженной σ-связи.

Однако для выполнения этого условия необходимо, чтобы ось недермированного σ-электронного облака лежала в плоскости, перпендику-

лярной оси π-электронного облака. Сказанное можно схематически представить следующим образом:

1) Случай менее эффективного σ, π-сопряжения (схема 3). Оси π-электронного облака и деформированной составляющей σ-электронного облака не параллельны.

2) Случай наиболее эффективного σ, π-сопряжения (схема 4). Оси π-электронного облака и деформированной составляющей σ-электронного облака параллельны.

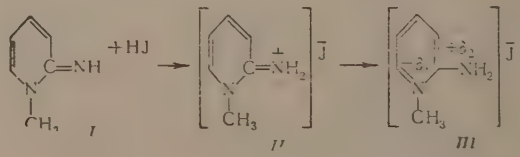


Для σ, π-сопряжения необходимо также, чтобы σ-сопряженная связь по своей природе имела или была способна приобрести дипольный момент, отрицательный конец которого должен быть обращен к π-электронной системе молекулы.

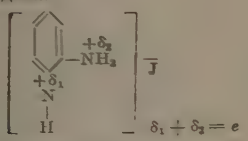
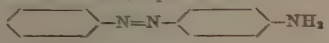
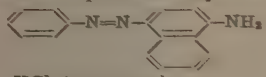
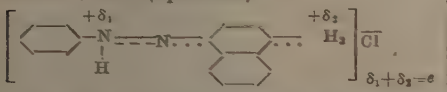
В случае, если сопряженная связь обращена к π-электронной системе положительным концом своего диполя, это создает совсем иные отношения в молекуле.

В рассматриваемом случае π-электрон $>\underset{1}{C}-\underset{2}{C}-\overset{+\delta}{\underset{3}{C}}-\overset{-\delta}{Cl}$ атома C_2 не может взаимодействовать с атомом $\overset{+\delta}{C_1}$, у которого уменьшена электронная плотность. Электроны, образующие сопряженную σ-связь, смещены в сторону электроотрицательного атома хлора. В такой σ, π-сопряженной системе природа σ-связи не отличается от соединений жирного ряда, что например, показывают измерения дипольных моментов трифенилкарбинола, хлортрифенилметана и др. [21].

Экспериментальные данные, полученные нами совместно с Г. Д. Багратишвили [22, 23], Я. Л. Гольдфарбом и Я. Л. Данюшевским [24, 25] при исследовании относительной основности атомов азота у п-аминоазосоединений и производных α-аминопиридина и др. методом инфракрасных спектров поглощения, также подтверждают наличие эффекта ослабления π-электронного взаимодействия между атомами, если один из них имеет положительный заряд. Эти исследования показали, что протон кислоты HX при взаимодействии с основанием указанного типа присоединяется к аминному азоту и что аминная группа гидрохлорида, к которой протон не присоединен, оказывается существенно деформированной $\overset{+\delta}{N}H_2$. В такого рода гидрохлоридах положительный заряд распределяется между несколькими атомами азота (таблица). При взаимодействии HJ с N-метил-α-пиридонимином протон присоединяется к иминному азоту:



нако опыт показал, что образовавшаяся соль не содержит группы $\overset{+\delta}{N}H_2$, оторой атом азота являлся бы четырехвалентным положительно заря-нным. В соли (II) имеется группа $\overset{+\delta}{N}H_2$, по своей природе близкая группе $_2$ α-аминопиридина. В инфракрасном спектре иодистоводородной соли метил-α-пиридонимина в области валентных колебаний группы $\overset{+\delta}{N}H_2$ блюдаются следующие частоты: 3335, 3300, 3270, 3150 *см*$^{-1}$.

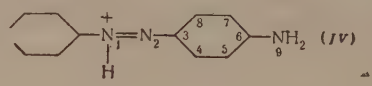
Наименование соединения	Частоты валентных колебаний аминогруппы, *см*$^{-1}$
Анилин, жидкость	3440, 3357, 3220
Гидрохлорид анилина, кристалл	3100 и более низкие частоты
α-Аминопиридин, кристалл	3445, 3306, 3170
Иодистоводородная соль α-аминопиридина 	3310, 3285, 3225, 3120
п-Аминоазобензол, кристалл 	3460, 3375, 3350, 3208
То же + HCl (кристалл)	3335, 3240, 3154, 3100
1-Бензолазо-4-нафтиламин кристалл 	3450, 3372, 3323, 3206
То же + HCl (кристалл) 	3347, 3220, 3182, 3102

В том случае, если бы соль имела группу $=\overset{+}{N}H_2$, то спектр ее был сильно смещен в область низких частот, как это имеет место у солянолого анилина. Описанный факт можно объяснить только тем, что оли (II) происходит электронная перегруппировка с образованием ргетически более устойчивой электронной конфигурации [(III) «бенидной»]. Возникает вопрос, почему существует молекула N-метилпридонимина (I) и не существует молекулы (II)? Это можно объяснить , что в первом случае (I) возникает единая система сопряженных свяс участием π-электронов кольца, группы $C_1=N-H$, а также *p*-электро- «неподеленной» пары кольцевого атома азота. В соли же (II) взаимо-

ствие π-электронов группы $C_1=\overset{+}{N}H_2$ нарушено. В этой группе π-элекнное облако положительно заряженного атома азота сильно деформиано ($\pi \rightarrow \sigma$), что приводит к сильному ослаблению его взаимодействия электроном атома углерода C_1 указанной группировки. В таких услох взаимодействие π-электронного облака атома углерода C_1 с π-элекнами кольца и *p*-электронами «неподеленной пары» атома азота кольца ко усиливается, что и обусловливает большие энергетические преимутва «бензоидной» электронной конфигурации (III). В реальной моле-

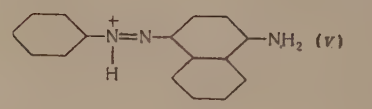
куле гидрохлорида (III) положительный заряд распределен между двумя атомами азота.

Спектры гидрохлоридов п-аминосоединений сходны между собой (имеют по четыре полосы в среднем 3100, 3170, 3200, 3335 $см^{-1}$) и резко отличаются от спектра солянокислого анилина или солянокислого нафталина, в спектре которого частоты выше 3100 $см^{-1}$ вообще отсутствуют. Сопоставление спектров этих соединений показывает, что протон кислоты присоединяется не к аминогруппе, а к более основному азоту азогруппы



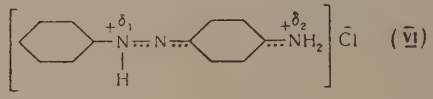
(IV)

или



(V)

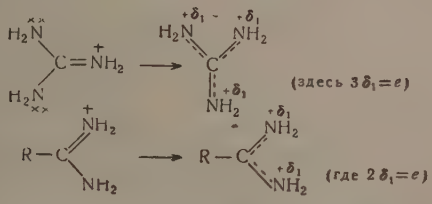
Однако спектры гидрохлоридов п-аминоазосоединений не могут быть объяснены, если принять, что строение этих соединений соответствует формулам (IV), (V). Опыты показывают, что спектры аминогрупп гидрохлоридов заметно смещены в сторону длинных волн (3100—3335 $см^{-1}$), по сравнению со спектром аминогруппы основания (3200—3450 $см^{-1}$). Это объясняется тем, что аминогруппа в гидрохлориде значительно деформирована $\overset{+\delta}{N}H_2$ в результате глубоких изменений в распределении электронной плотности в молекуле в момент присоединения протона. Спектр аминогруппы гидрохлорида (IV) или (V) хорошо согласуется с его строением, которое можно изобазить формулой (VI). (Здесь $\delta_1 + \delta_2 = e$.)



(VI)

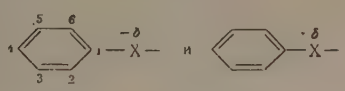
Существенно, что в гидрохлоридах п-аминоазосоединений положительный заряд распределен между двумя атомами азота. Таким образом оказывается, что иона (IV) не существует, так как в результате электронной перегруппировки превращается в ион (V), имеющий другое электронное строение. Такое перераспределение электронной плотности в рассматриваемых гидрохлоридах является ярким подтверждением существования эффекта ослабления π-электронного взаимодействия между атомами, если один из них приобрел положительный заряд. Физическая сущность этого эффекта может быть описана при помощи принципа периодического взаимодействия электронов. В ионе (IV) облако π-электрона положительно заряженного атома азота сильно деформировано вдоль связи ($\pi \rightarrow \sigma$), что приводит к ослаблению его взаимодействия с π-электронами соседних атомов. Вследствие этого усилится взаимодействие π-электрона второго атома азота с π-электроном углеродного атома C_3. В результате этого взаимодействие π-электрона C_3 с π-электронами C_8 и C_4 ослабнет, а взаимодействие последних с π-электронами C_5 и C_7 усилится. По этой причине ослабнет взаимодействие π-электрона атома C_6 с π-электронами атомов C_5 и C_7 и усилится его взаимодействие с N_9 (за счет участия *p*-электронов «неподеленной» пары и деформированных σ-электронов N—H-связей), что приведет к потере основности (электроотрицательности) последнего.

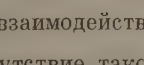
Таким образом существует эффект значительного или полного нарушения σ, π- и π-сопряжений, связанный с тем, что у атомов, осуществляющих систему сопряжения (в силу их природы или в результате присоединения протона) появляется положительный заряд. Этим также можно объяснить перераспределение положительного заряда в ионе гуанидония и амидония [0]



аналогичный эффект наблюдается в любой полярной группе с π-электро-ами ($\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O}$, $\overset{+\delta_1}{C}=\overset{-\delta_1}{N}$, $\overset{+\delta_2}{C}\equiv\overset{-\delta_2}{N}$ и т. д.). Этим можно объяснить резкое увеличение дипольных моментов указанных кратных связей по сравнению с соответствующими простыми.

Эффект, состоящий в том, что взаимодействие положительно заряженного атома с π-электронами молекулы отсутствует или выражено слабее, ами был впервые рассмотрен в работе [6]. Существование указанного фекта противоречит теории резонанса. Эта теория, формально оперируя нятиями о делокализации положительного и отрицательного зарядов утем написания «резонансных структур»), предсказывала с равной возможностью взаимодействие атомов $\overset{-\delta}{X}$ и $\overset{+\delta}{X}$ с π-электронами кольца



нако опытные данные и общие квантово-механические закономерности казывают наличие взаимодействия атома $-\overline{X}-$ (или $\overset{-\delta}{X}<$) с π-электнами системы и отсутствие такового для атома $\overset{+}{X}$ (или $\overset{+\delta}{X}<$). В молеле типа  $-\overset{+\delta}{X}-\overset{-\delta}{Y}$ взаимодействие атома $\overset{+\delta}{X}$ с π-электронами кольца возможно вследствие того, что деформированное σ-электронное облако пряженной σ-связи $\overset{+\delta}{X}-\overset{-\delta}{Y}$ смещено к атому Y. Взаимодействие же акторно-донорного характера атома $\overset{+\delta}{X}$ с π-электронами кольца также ергетически не оправдано. Известно, что такой тип взаимодействия жет осуществиться тогда, когда электронное облако атома донора лежит одной оси с атомом акцептором. Поэтому для осуществления акцепно-донорного взаимодействия между π-электроном бензольного кольца атомом $\overset{+\delta}{X}$ (π-акцепторно-донорного взаимодействия) необходима сильная формация π-электронного облака вдоль связи ($>C-\overset{+\delta}{X}-$), т. е. $\pi\rightarrow\sigma$ формация, которая энергетически не выгодна, так как это связано потерей энергии π-электронного взаимодействия кольца.

Однако в органических ионах (трифенилметана, кристаллического олетового и т. п.) возможна электронная перегруппировка, в результате торой центральный атом углерода совсем не будет иметь положительного яда, что создает условия для максимального обобществления π-электнов системы. Этим можно объяснить окраску катионов, как и анионов ого типа.

Таким образом для проявления эффективного σ, π-сопряжения необходимо выполнение следующих условий:

1. Необходимо, чтобы ось недеформированного σ-электронного облака сопряженной связи лежала в плоскости, перпендикулярной оси π-электронного облака (π-сопряженной связи). Только при этом геометрическом условии оси π-электронного облака и деформированной составляющей σ-электронного облака сопряженной связи будут параллельны, что является условием их максимального взаимодействия.

2. Отрицательный конец диполя σ-сопряженной связи должен быть обращен к π-электронам π-сопряженной связи.

3. Природа π-сопряженной связи и геометрические особенности строения молекулы должны обеспечивать возможность деформации σ-электронной плотности ($\sigma \rightarrow \pi$). Действительно, в тех случаях, когда эти условия, или близкие к ним выполняются, наблюдается эффективное проявление σ, π-сопряжения (в феноле, нафтолах, солях изатина, оксипроизводных антрахинона и многих других соединениях).

Наши исследования инфракрасных спектров поглощения окси- и аминопроизводных антрахинона, выполненные совместно с Н. С. Докунихиным [26—29], также показывают справедливость вышеизложенных условий σ, π-сопряжения.

В уравнении (2) σ, π-сопряжение будет учитываться как увеличение числа соседей с определенной величиной электронной плотности δ в области атома, что можно записать так:

$$S = S_0 \pm \Delta S\,(n - m + \bar{\delta}m) \mp \frac{\Delta S}{6}\,(n_1 - m_1 + \bar{\delta}m_1) \pm \frac{\Delta S}{72}\,(n_2 - m_2 + \bar{\delta}m_2),$$

где m; m_1 и m_2 — числа соседних атомов, находящихся в σ, π-сопряжении, а δ — величина отрицательного заряда на этих атомах.

В том случае, когда положительный конец диполя σ-сопряженной связи будет обращен к π-электронной системе, член $\delta m = 0$. Для молекул, содержащих атомы с различной электроотрицательностью, уравнение (2) будет иметь вид

$$S = S_0 \pm \Delta S\left(n - m + \frac{Z_x}{Z_c}\,m\right) \mp$$
$$\mp \frac{\Delta S}{6}\left(n_1 - m_1 + \frac{Z_x}{Z_c}\,m_1\right) \pm \frac{\Delta S}{72}\left(n_2 - m_2 + \frac{Z_x}{Z_c}\,m_2\right),$$

где n, n_1 и n_2— общее число соседей; m, m_1 и m_2— числа соседних гетероатомов; Z_x/Z_c — отношение электроотрицательностей атомов.

σ, π-сопряжение изучалось А. Н. Несмеяновым с сотрудниками [30]. В их работах были обнаружены и рассмотрены с точки зрения σ, π-сопряжения весьма интересные факты, имеющие принципиальное значение для развития теории химического строения молекул. Однако в этих работах [30] σ, π-сопряжение рассматривается как взаимодействие недеформированного σ-электронного облака (σ-сопряженной связи) с π-электронным облаком (π-сопряженной связи).

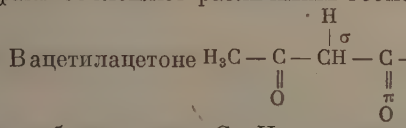
Такой взгляд на σ, π-сопряжение не может быть согласован с известными закономерностями квантовой химии (о чем речь шла выше) и теории химического строения.

Недостаточно правильные представления на природу σ, π-сопряжения приводят авторов работ [30] к неточным выводам относительно геометрических условий его проявления. В этих работах утверждается, что условием наибольшего σ, π-сопряжения при прочих равных условиях будет параллельность сопрягающихся σ- и π-облаков, а их перпендикулярность выключает сопряжение. Выше нами было показано, что условием эффективного σ, π-сопряжения является параллельность осей деформированной составляющей σ-электронного облака (σ-сопряженной связи) и π-электрон-

) облака (π-сопряженной связи). Это условие выполняется в том слу-
и если ось недефомированного σ-электронного облака будет перпенди-
ярна оси π-электронного облака. Поэтому мы считаем, что весьма
ересным фактом, полученным в работах [30], может быть дано иное
ъяснение. Рассмотрим некоторые из них.

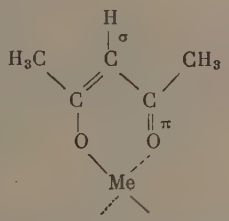
1. Установлено [30], что в молекуле ацетилацетона в воднодиоксано-
среде (D_2O) атомы метиленовой группы легко обмениваются на дейте-
, а в молекулах ацетилацетонатов (Co, Al) водород метинной группы
обменивается на дейтерий.

Авторы этот факт объясняют различными геометрическими условиями



-сопряжения. В ацетилацетоне $H_3C-C(=O)-CH(H)-C(=O)-CH_3$ обмен происходит

ому, что ось σ-облака связи C—H, сопряженной с группой C=O,
перпендикулярна оси π-электронного облака карбонильной группы.
ацетилацетонатах необменоспособность водорода метинной группы
ъясняется тем, что оси σ-облака связи C—H и π-электронного облака
ппы C=O перпендикулярны:

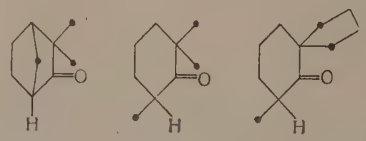


жно ли считать такое объяснение фактов правильным? Мы уже указы-
и на то, что такое объяснение основано на неправильных теоретиче-
к предпосылках. Приведенные факты находят естественное объясне-
с точки зрения трех условий σ, π-сопряжения, которые нами были
ожены выше. В молекуле ацетилацетона имеется «свободное» вращение
осительно связей C—C, и потому любая из связей σ — C — H метиле-
ой группы может оказаться в одной плоскости с группой C=O, т. е.
недеформированного σ-электронного облака (σ — CH) и π-электрон-
облака (C=O) могут быть взаимно перпендикулярными. При этих
овиях оси деформированной составляющей σ-электронного облака
яженной связи σ — CH) и π-электронного облака C=O окажутся
аллельными, что обеспечивает эффективное σ, π-сопряжение.

Молекулы ацетилацетонатов, вообще говоря, никак нельзя сравнить
олекулой кетоформы ацетилацетона, так как характер химического
ения этих молекул весьма различен. Однако с точки зрения формаль-
геометрии здесь имеет место σ, π-сопряжение $H-\overset{\sigma}{C}-C=\overset{\pi}{O}$, причем
CH и π-связь C=O лежат в одной плоскости, но тем не менее σ, π-со-
жение здесь не проявляется. Это вполне понятно. Мы уже говорили,
для σ, π-сопряжения необходимо наличие не только соответствующей
етрии, но и определенной (в энергетическом отношении) деформации
ектронной плотности (σ → π). У атома углерода метинной группы
ется π-электрон, который взаимодействует с π-электронами соседних
ов в том числе группы C=O. В этих условиях деформация электрон-
облака (σ — C — H-связи) энергетически не оправдана, а поэтому
тствует и σ,π-сопряжение. Иначе говоря, π-сопряжение, более мощное
своей энергии, делает невозможным проявление более слабого σ, π-
яжения. Этого совсем нельзя сказать относительно связей Me — O—
=C, которые находятся в тех же геометрических условиях, что и связи

H—C—C=O. В случае связей Me—$\overset{\sigma}{O}$—C=$\overset{\pi}{C}$ несомненно проявляется мощное σ, π-сопряжение, так как здесь выполняются все необходимые условия его проявления. Этот факт находится в явном противоречии с точкой зрения авторов работ [30].

Важным фактом, открытым в работах А. Н. Несмеянова с сотрудниками, является то, что атом водорода С—Н связи, находящийся в α-положении к карбонилу в камфенилоне (VII), не обменивается на дейтерий, а в триметилциклогексаноне (VIII) и метилспиродеканоне (IX) обменивается:



(VII) (VIII) (IX)

Различия между соединением (VII) и соединениями (VIII, (IX) также обнаруживаются в проявлении ряда химических свойств.

В работе [30] это различие в поведении соединений объясняется отсутствием благоприятных геометрических условий для σ,π-сопряжения в (VII) и наличием их в (VIII) и (IX). Однако, с нашей точки зрения формальное геометрические условия для σ, π-сопряжения в (VII) более благоприятные, чем в (VIII) и (IX) в силу того, что благодаря наличию в молекуле камфенилона метиленового моста связь С—Н оказывается жестко закрепленной в плоскости карбонильной группы. В таких условиях оси недеформированного σ-электронного облака (сопряженной С—Н связи и π-электронного облака карбонила оказываются взаимно перпендикулярными, а оси деформированной составляющей σ-электронного облака и π-электронного облака были бы параллельными. Следовательно, если бы была возможна деформация σ-электронного облака С—Н-связи в направлении σ → π, то σ, π-сопряжение имело бы место. Все дело в том, что в молекуле камфенилона затруднена деформация σ-электронной плотности С—Н в направлении σ → π. Деформация электронной плотности в связях, связанная с изменением энергетических состояний электронов, приводит к изменению валентного состояния атомов и проявляется в изменении валентных углов и длин связей. В молекуле камфенилона в силу жесткости конфигурации, благодаря наличию метиленового моста, деформация электронного облака σ-связи С—Н связана по существу с деформацией весьма жесткой конфигурации всей молекулы, что, несомненно, требует больших энергетических затрат, которые не возмещаются σ, π-сопряжением.

Таким образом непроявление σ,π-сопряжения в камфенилоне объясняется не отсутствием формальных благоприятных геометрических условий, а энергетической невыгодностью деформации σ-электронного облака связи С—Н. Образно выражаясь, можно сказать, что σ,π-сопряжение в камфенилоне подавлено внутренними стерическими затруднениями. Химические свойства камфена могут быть объяснены аналогичным образом. Трудность замещения мезоводородов триптицена также объясняется большой затратой энергии на деформацию σ — СН-связей в процессе химической реакции. В отличие от триптицена в трифенилметане все условия, необходимые для проявления σ,π-сопряжения, легко выполняются, и благодаря этому атом водорода метинной группы обладает большой подвижностью.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе показано, что может быть построена электронная ель химического строения молекул, правильно отражающая распреде- ие электронной плотности в соединениях.

В основу электронной модели молекул положены следующие законо- ности. Принцип соответствия между порядком химической связи ато- и распределения электронной плотности в молекуле как по величине, и по характеру распределения ее в пространстве по отношению к мам. Принцип максимального обобществления движения валентных ктронов в молекуле, объясняющий стабилизацию соединений. Прин- периодического взаимодействия электронов с антипараллельными нами. Как следствие указанных закономерностей в рассматриваемой ктронной модели решается вопрос о деформации электронной плот- ти в связях в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ (деформация π-электронного облака ль связи) и $\sigma \rightarrow \pi$ (деформация σ-электронного облака перпендикуляр- связи). На основании указанных закономерностей показано, что свой- а связей, атомов в соединениях с сопряженными связями, когда их рода одинакова, могут быть определены по уравнению

$$S = S_0 \mp \Delta S n \pm \frac{\Delta S}{6} n_1 \mp \frac{\Delta S}{72} n_2. \qquad (3)$$

уравнение показывает, что характеристики (S) молекул в рассматрива- м случае в основном определяются числом ближайших (n), последую- х (n_1) и дальнейших (n_2) соседей. Высказаны соображения о возможности ичественного определения аналогичным образом свойств связей в со- нениях с σ, π-сопряжением, а также содержащих гетероатомы, и по- оении аддитивной модели для насыщенных соединений, основанной на те числа соседей (атомов углерода и водорода).

Для молекул с гетероатомами уравнение (3) записывается так:

$$S = S_0 \frac{Z_x}{Z_c} \pm \Delta S \left(n - m + \frac{Z_x}{Z_c} \right) \mp$$
$$\mp \frac{\Delta S}{6} \left(n_1 - m_1 + \frac{Z_x}{Z_c} m_1 \right) \pm \frac{\Delta S}{72} \left(n_2 - m_2 + \frac{Z_x}{Z_c} m_2 \right).$$

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила 31.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 737, 1951.
. Сб. «Состояние теории химического строения в органической химии», Всесоюзное совещание 1951, Изд-во АН СССР, стр. 284.
. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1516, 1952.
. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1681, 1952.
. Д. Н. Шигорин, Журнал физ. химии, 27, 1731, 1953.
. Д. Н. Шигорин, ДАН, 95, 769, 1954.
. Д. Н. Шигорин и Н. И. Шевердина, ДАН, 96, 561, 1953.
. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 29, 1033, 1955.
. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953.
. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, 1937.
. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин и Е. А. Грибова, Журн. физ. химии, 29, 867, 1955.
. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 367, 1952.
. Sutton, Trans Farad. Soc., 48, 991, 1952.
. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. A, 150, 106, 1935.
. S. N. Sen, Indian Physics, 22, 347, 1948.
. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 554, 1953.

18. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич., **27**, 596, 1953.
19. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич., **28**, 623, 1954.
20. Н. П. Шорыгин, Усп. химии, **19**, 419, 1950.
21. Л. М. Назарова, Журн. физ. химии, **27**, 36, 1954.
22. Г. Д. Багратишвили, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1954.
23. Г. Д. Багратишвили, ДАН, **96**, 753, 1954.
24. Д. Н. Шигорин, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 120, 1956.
25. Я. Л. Гольдфарб, М. С. Кондакова и Д. Н. Шигорин, Изв. АН ОХН, № 3, 336, 1946.
26. Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, ДАН, **100**, 475, 1955.
27. Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, ДАН, **100**, 323, 1955.
28. Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, Журн. физ. химии, **29**, 1958, 1955.
29. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов и Ф. А. Менделевич, ДАН, **108**, 672, 1956.
30. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, вып. 132, 25, 56, 62, 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В. Д. Нефедов, В. И. Кацапов

Изучение систем, в которых в роли микро- и макрокомпонентов выступают чисто металлоорганические соединения [1], показало, что распределение в подобных системах при наличии изоморфизма происходит по закону В. Г. Хлопина [2].

Целью настоящей работы являлось изучение изоморфной и изодиморфной сокристаллизации в системах, включающих элементорганические производные ртути солеобразного типа, а именно:

C_2H_5HgBr — н. C_3H_7HgBr — спирт,

C_2H_5HgBr — н. C_4H_9HgBr — спирт,

C_2H_5HgBr — $HgBr_2$ — спирт.

Подобные исследования прежде всего представляют интерес с точки зрения установления характера кристаллических структур исследуемых соединений для получения чистых препаратов этих соединений и изучения явления изотопного обмена. Особенно большое значение имеет изучение изоморфной сокристаллизации в вышеперечисленных системах для идентификации свободных радикалов, получаемых при различного рода химических процессах и, в частности, пиролизе органических и элементорганических соединений.

Развитый Райсом [3] метод идентификации свободных радикалов, основанный на летучести неполных ртутьорганических соединений RHgX, применим лишь к первым членам гомологического ряда. Общий метод может быть развит с применением в качестве фиксирующего агента радиоактивной ртути и выделением возникающих при этом ртутьорганических производных при помощи соответствующих носителей.

В этом случае поведение отдельных компонентов смеси неполных ртутьорганических производных при процессах совместной кристаллизации является решающим. Характеристиками этого поведения служат константы фракционирования.

Нами были получены чистые препараты C_2H_5HgBr, н.C_3H_7HgBr, н.C_4H_9HgBr с температурами плавления, согласующимися с литературными данными [4]. Указанные соединения получались взаимодействием ртути бромидом ртути и полным ртутьорганическим соединением. При этом последнее бралось всегда в избытке, что гарантировало отсутствие в получаемых препаратах примеси галогенидов ртути. В качестве микрокомпонента нами применялись меченые по ртути $HgBr_2$ и C_2H_5HgBr. Применяемая нами методика аналогична использованной в работе [1]. Определение константы фракционирования в изучаемых системах сводилось к измерению относительных удельных активностей растворов макрокомпонента до и после распределения в жидкостных кюветах на счетчике.

Исходя из данных рентгенографических исследований [5], можно было ожидать наличия изоморфных отношений между C_2H_5HgBr — н. C_3H_7HgBr и изодиморфных между C_2H_5HgBr — н. C_4H_9HgBr, C_2H_5HgBr — $HgBr_2$.

Для изучения процессов сокристаллизации в вышеперечисленных системах прежде всего необходимо было показать, что применяемая нами методика обеспечивала быстрое достижение термодинамического равновесия, а найденные значения констант фракционирования соответствовали во всех случаях равновесным значениям. С этой целью был поставлен ряд опытов, в которых время распределения изменялось от 15 мин. до 14 час Результаты этих опытов приведены в табл. 1, где a — навеска макрокомпонента, b — количество макрокомпонента в твердой фазе, $a - b$ — количество макрокомпонента в растворе и D-константа фракционирования.

Таблица 1

Система	Макрокомпонент			Конц. микрокомпонента $\frac{г\text{-}моль}{л}$	Время распределения	D
	a	$a-b$	b			
C_2H_5HgBr — н · C_3H_7HgBr — спирт	0,2508	0,1254	0,1254	$5,8 \cdot 10^{-5}$	15 мин.	0,68±0,01*
	0,2508	0,1254	0,1254	$5,8 \cdot 10^{-5}$	2 часа	0,72±0,02
	0,2508	0,1254	0,1254	$5,8 \cdot 10^{-5}$	4 »	0,73±0,02
	0,2508	0,1254	0,1254	$5,8 \cdot 10^{-5}$	14 »	0,66±0,03
C_2H_5HgBr — н · C_4H_9HgBr — спирт	0,092	0,046	0,046	$5,8 \cdot 10^{-5}$	15 мин.	0,044±0,001
	0,092	0,046	0,046	$5,1 \cdot 10^{-6}$	30 »	0,045±0,001
	0,092	0,046	0,046	$5,1 \cdot 10^{-6}$	60 »	0,070±0,002
	0,092	0,046	0,046	$5,8 \cdot 10^{-5}$	2 часа	0,093±0,002
	0,092	0,046	0,046	$5,8 \cdot 10^{-5}$	4 »	0,080±0,003
	0,092	0,046	0,046	$5,8 \cdot 10^{-5}$	14 »	0,084±0,002

* Среднее отклонение из результатов нескольких опытов.

Из данных табл. 1 следует, что используемый нами метод приводил к быстрому достижению равновесия.

Далее было необходимо провести опыты, которые подтверждали бы, что все имевшиеся концентрации микрокомпонента лежали в интервале

Таблица 2

Система	Микрокомпонент			Конц. микрокомпонента $\frac{г\text{-}моль}{л}$	D
	a	$a-b$	b		
C_2H_5HgBr — н. C_3H_7HgBr — спирт	0,1672	0,1254	0,0418	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,67±0,02
	0,2508	0,1254	0,1254	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,85±0,03
	0,2508	0,1254	0,1254	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,73±0,01
	0,2508	0,1254	0,1254	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,77±0,03
	0,2508	0,1254	0,1254	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,70±0,01
					Ср. 0,74±0,05
C_2H_5HgBr — н. C_4H_9HgBr — спирт	0,0767	0,046	0,0307	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,086±0,002
	0,1664	0,046	0,1204	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,128±0,006
	0,092	0,046	0,046	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,094±0,003
	0,092	0,046	0,046	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,118±0,005
	0,092	0,046	0,046	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,091±0,004
					Ср. 0,103±0,016

приложимости закона В. Г. Хлопина и что изменение концентрации микрокомпонента на несколько порядков не сказывается на значении константы фракционирования. Значения констант фракционирования в изучаемых системах в зависимости от концентрации микрокомпонента приведены в табл. 2.

з этой таблицы видно, что для систем:

$$C_2H_5HgBr — н.C_3H_7HgBr — спирт,$$
$$C_2H_5HgBr — н.C_4H_9HgBr — спирт$$

нение концентрации микрокомпонента ~ на 3 порядка в пределах ки опыта не сказывается на значении константы фракционирования. овательно, можно сделать вывод о неизменности в наших опытах тер- намических свойств твердой и жидкой фаз.

сли при этом изменение соотношений между количеством макроком- нта выделяющегося в виде твердой кристаллической фазы, и коли- ом макрокомпонента, остающегося в растворе, не приводит к изме- ю значения константы фракционирования, то в этом случае полностью ожим закон В. Г. Хлопина к исследуемым системам. Результаты опы- приведены в табл. 3.

Таблица 3

стема	Макрокомпонент			$\frac{a-b}{b}$	Конц. микрокомпонента $\frac{г\text{-}моль}{л}$	D
	a	a − b	b			
$_5HgBr$ —	0,2508	0,1254	0,1254	1,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,77±0,03
$_7HgBr$ —	0,1881	0,1254	0,0627	2,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,70±0,01
пирт	0,1672	0,1254	0,0418	3,0	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,73±0,01
						Ср. 0,73±0,02
$_5HgBr$ —	0,1664	0,046	0,1204	0,4	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,093±0,003
$_9HgBr$ —	0,1380	0,046	0,092	0,5	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,097±0,004
пирт	0,1109	0,046	0,0649	0,7	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,098±0,004
	0,092	0,046	0,046	1,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,110±0,006
	0,0767	0,046	0,0307	1,5	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,086±0,003
						Ср. 0,097±0,006

ами была изучена также система:

$$C_2H_5HgBr — Hg^*Br_2 — спирт,$$

олученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Макрокомпонент			$\frac{a-b}{b}$	Конц. микрокомпонента в $\frac{г\text{-}моль}{л}$	D
a	a − b	b			
0875	0,0555	0,0320	1,73	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,35±0,05
0875	0,0555	0,0320	1,73	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,26±0,03
1050	0,0555	0,0495	1,14	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,25±0,02
1400	0,0555	0,0845	0,66	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,25±0,02
1050	0,0555	0,0495	1,14	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,23±0,03
1400	0,0555	0,0845	0,66	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,26±0,02
1050	0,0555	0,0495	1,14	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,21±0,04
1400	0,0555	0,0845	0,66	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,23±0,02
					Ср. 0,26±0,03

ВЫВОДЫ

1. Приложимость закона В. Г. Хлопина к изученным системам свидетельствует о наличии изоморфных и изодиморфных отношений между парами соединений C_2H_5HgBr — н.C_3H_7HgBr; C_2H_5HgBr — н.C_4H_9HgBr C_2H_5HgBr — $HgBr_2$.

2. Определены значения констант фракционирования в системах

C_2H_5HgBr — н. C_3H_7HgBr — спирт,

C_2H_5HgBr — н. C_4H_9HgBr — спирт,

C_2H_5HgBr — $HgBr_2$ — спирт.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
3.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Нефедов, Н. А. Варшав, Журн. физ. химии, 28, 98, 1954.
2. В. Г. Хлопин, Труды Рад. ин-та, 4, 34, 1938.
3. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, 1936
4. А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлорганических соединений, вып. 3, 1945.
5. Д. Р. Грденич и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 23, 111, 1949.

Посвящается памяти Н. А. Шилова

ПРИРОДЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ АКТИВНЫМ УГЛЕМ

А. В. Киселев и Н. В. Ковалева

осле долгого периода развития взглядов на обычную адсорбцию на чисто физическое взаимодействие, аналогичное молекулярным модействиям в газах, в последнее время начинают пробивать себе у представления, в которых наряду с физическими учитываются так- более тесные взаимодействия, проявляющиеся, как в растворах, лишь оротких расстояниях и ведущие к образованию молекулярных ком- сов с адсорбентом. Распространенным взаимодействием этого типа тся взаимодействие кислотно-основного типа, в частности проявление родной связи, которое в сильнейшей степени зависит от химического тяния поверхности адсорбента. В случае силикагелей определяющую в этом отношении играют поверхностные гидроксилы [1, 2], в случае итовых тел — наличие или отсутствие поверхностных окислов ос- ого или кислого характера по Н. А. Шилову [3].

бразование молекулярных комплексов при адсорбции на угле имеет нное значение в тех случаях, когда энергия фона ван-дер-ваальсо- взаимодействий невелика, а способность к образованию водородной значительна, например, для адсорбции воды, HCl, NH_3 и т. п. стоящей работе рассматривается адсорбция воды графитовыми те- — сажей и активным углем с окисленной и восстановленной по- остью.

опрос о природе адсорбции паров воды активными углями привле- внимание исследователей уже в течение 40 лет, причем за последние т о механизме адсорбции паров воды углем высказываются противо- ые соображения. Противоположные взгляды на этот механизм четко селились в начале тридцатых годов в работах Кубелка [4] и Мак- Портера и Сешенса [5,6]. Кубелка считал, что пары воды, так же органических жидкостей, сорбируются углем только по механизму лярной конденсации. Мак-Бэн и его сотрудники, установив расши- угля при адсорбции органических жидкостей и воды, считали, что факт непримирим с гипотезой о капиллярной конденсации воды, бычной жидкости, над вогнутыми менисками в порах, и что между и углем имеется специфическое взаимодействие, причем вода ад- руется по механизму ассоциации. Обратив внимание на особую форму мы адсорбции паров воды углем — крайне малый рост адсорбции едних относительных давлений пара p/p_s, затем резкий рост адсорб- снова замедление,— авторы отметили, что имеется аналогия между й изотермы адсорбции воды и изотермой реального газа, конденси- егося в жидкость, причем в данном случае имеет место конденсация рная.

дставление о капиллярной конденсации паров воды, происходящей вслед за ией в порах активных углей, развивались далее в работах В. П. Древинга Киселева [7], М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной [8], Хайнса и Мак-Интоша[9], Джахола [10], Джахола, Паламбо и Смита [11] и в работах Н. Н. Авгуль, Джигит, М. М. Дубинина, А. В. Киселева [12], Н. Н. Авгуль, О. М.Джигит, Киселева и К. Д. Щербаковой [13 14].

В ряде других работ: Пирса и Смита [15, 16], Б. П. Беринга и В. В. Серпинского [17], М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной [18], М. М. Дубинина [19] и М. М. Дубинина, Е. Д. Завериной и В. В. Серпинского [20], было высказано мнение о том, что крутой подъем изотермы адсорбции паров воды активными углями в среднем интервале p/p_s совершенно не связан с капиллярной конденсацией.

Уже давно было обращено внимание на значение для адсорбции паров воды химического состава угля, которое в физической теории адсорбции обычно игнорировалось. В связи с этим А. В. Раковский еще в 1916 г. [21] писал, что «со времени выхода в свет работы Фрейндлиха... многие исследователи... задавшись предвзятой мыслью, что адсорбция есть явление чисто физическое, ... не считают нужным даже проанализировать вещество, с которым работают». Влияние химических изменений окисления и восстановления поверхности графитового тела на адсорбцию — удобно исследовать на высокодисперсных непористых или мало пористых образцах — сажах.

В работах Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселева и К. Д. Щербаковой [22—24] были исследованы абсолютные (на единицу поверхности) изотермы и теплоты адсорбции паров воды, метанола и бензола на канальных сажах с сильно окисленной поверхностью. В области малых p/p_s был найден весьма медленный рост адсорбции воды, в средней области p/p_s этот рост быстро увеличивался, изотерма проходила точку перегиба, затем рост адсорбции замедлялся, изотерма проходила вторую точку перегиба, после чего при приближении p/p_s к единице рост адсорбции снова увеличивался за счет образования полимолекулярных слоев. Такой вид изотермы адсорбции паров воды эти авторы объяснили первичной адсорбцией молекул воды на активных центрах — поверхностных окислах — и дальнейшей адсорбцией за счет ассоциации новых молекул воды с ранее адсорбированными молекулами путем образования водородных связей. Завершение образования плотного слоя и приводит к перегибам на изотерме адсорбции. Теплота адсорбции Q_a в этой области составляет около $10{,}7_5$ *ккал/моль* и немного больше теплоты конденсации $L=10{,}5_5$ *ккал/моль* (при 20°). Переход к полимолекулярной адсорбции (вторая точка перегиба) связан с резким уменьшением Q_a до L. Сопоставление абсолютных изотерм адсорбции паров воды на образцах сажи, подвергнутых восстановлению водородом и прокаливанию при высоких температурах в вакууме (до 3000°), показало [23, 25], что форма изотерм адсорбции паров воды резко изменяется.

Удаление поверхностных окислов делает изотерму вогнутой на всем интервале p/p_s, причем величина адсорбции воды даже при $p/p_s \approx$ остается много меньшей α_m — емкости плотного монослоя, т. е. на поверхности графитированной сажи жидкой пленки адсорбированной воды не образуется. Калориметрические измерения показывают, что при этом Q_a действительно меньше L.

Влияние химического восстановления и окисления поверхности на адсорбцию паров воды было установлено и в случае активных углей. Б. Брунс и М. Максимова [26] и, особенно, М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина [8, 27] показали, что разрушение поверхностных окислов смещает адсорбционную ветвь изотермы адсорбции паров воды в сторону больших p/p_s. Мак-Дермот и Арнел [28] получили аналогичные смещения после восстановления углей водородом при 1000°. Окисление угля увлажнением при 60° в течение трех месяцев несколько смещало адсорбционную ветвь в обратном направлении. Мак-Дермот и Арнел пришли к тому же заключению, что и Пирс и Смит [15], и считали, что сорбция происходит вначале на особых местах — поверхностных молекулах или атомах кислорода. На этих местах с ростом p/p_s растут группы ассоциированных молекул воды до их слияния и заполнения пор меньших размеров. По мнению авторов, капиллярная конденсация может происходить только в порах бо́льших размеров за областью гистерезиса; петля гистерезиса является

азанием на образование ассоциированных групп молекул воды при сорбции и на испарение жидкой воды с поверхности мениска при де-бции.

Таким образом можно считать установленным, что окисление и вос-новление поверхности графитовых тел резко влияет на адсорбцию ров воды*. Вопрос сводится к тому, является ли адсорбция воды тивными углями совершенно сходной с адсорбцией воды непористыми афитовыми телами, так что структура пор углей не оказывает сущест-нного влияния на эту адсорбцию, а капиллярная конденсация или всем не имеет места, или происходит лишь вблизи насыщения? Или же сорбция паров воды активными углями представляет собой результат ложения влияния химической природы поверхности (наличия поверх-стных окислов) и влияния сужения пор, которое вызывает капилляр-ю конденсацию, так что сорбционный гистерезис является следствием зличий условий конденсации пара в порах и испарения жидкой воды уже заполненных пор?

Мы считаем, что в случае адсорбции паров воды, для которой энергия щих физических взаимодействий с поверхностью графита невелика, ледует ожидать большой чувствительности энергии адсорбции к наличию оверхностных окислов и малой зависимости энергии адсорбции от су-ения пор. Однако вторичные процессы капиллярной конденсации и, собенно, испарения жидкости из заполненных ею пор угля должны играть ем более заметную роль, чем слабее собственно адсорбционные взаимо-ействия и чем меньше размеры молекул, т. е. чем меньшая доля объема ор заполняется в первичном чисто адсорбционном процессе. Именно случае воды эти условия осуществляются, и поэтому следует ожидать, то в процессах заполнения и опорожнения пор угля, связанных с сорб-ионным гистерезисом, капиллярная конденсация и испарение воды олжны играть значительную роль.

В пользу этих соображений говорят следующие факты: 1) Близость редельно-адсорбированных (при $p/p_s \approx 1$) объемов v_s жидкой воды соответствующим объемам органических жидкостей для углей с доста-очно однородной пористостью [4, 12, 13, 27]. 2) Наличие воспроизводи-ого сорбционного гистерезиса для адсорбции паров воды на угле и от-утствие его при адсорбции паров воды на непористой саже [23]. 3) На-ичие для достаточно крупнопористых углей гистерезиса при адсорбции е только паров воды, но и паров органических жидкостей, в особенности идкостей с малым молярным объемом, например метанола [7, 12, 13].) Близость кривых распределения объема пор по размерам, оцененных о методу капиллярной конденсации из десорбционных ветвей сорбцион-ого гистерезиса для паров воды и для паров органических веществ или зота [13, 11, 28].

Рассмотрим теперь соображения, высказанные против капиллярной онденсации и испарения воды в порах угля, как процесса, связанного сорбцией или десорбцией основного количества воды в порах обычных ктивных углей.

Мак-Бэн и его сотрудники [5, 6], как было отмечено ранее, указали а то, что при сорбции паров уголь расширяется, а не сжимается, ак должно было бы быть, если бы в порах действовали вогнутые ениски.

Однако здесь нет противоречия, так как капиллярная конденсация порах угля, происходящая при $p/p_s < 1$, не исключает набухания самого келета угля, которое должно происходить наиболее сильно при $p/p_s \approx 1$. ействительно, в опытах Хайнса и Мак-Интоша [9] было найдено, что

* Аналогичное влияние найдено для адсорбции других веществ, чувствительных возможности образования молекулярных комплексов с поверхностными окислами рафитовых тел: метанола [24, 29], аммиака [30] и двуокиси серы [31].

при десорбции паров воды из насыщенного ими угля адсорбент испыт вает сжатие. Уиг и Джахола [10] наблюдали сжатие угля как при десор ции, так и при адсорбции, причем это сжатие происходило как раз в т же интервале p/p_s, который соответствовал сорбционному гистерези на изотерме адсорбции, в то время как в области больших p/p_s име место наблюдавшееся Мак-Бэном расширение угля (рис. 1).

Б. П. Беринг и В. В. Серпинский [17] отметили, что вычисленн ими коэффициент вытеснения хлористого этила (1) и воды (2) при совмес ной адсорбции их паров углем с ставляет 5 : 1, а не равен отношени молярных объемов жидкостей (3,9 : 1 Авторы считали также, что п малом относительном давлении хл ристого этила (в их опытах до 0,03 он не может находиться в порах у ля в виде жидкой фазы. На основан этого они пришли к заключению, ч полученные ими результаты прот воречат представлению о капилля ной конденсации и что взаимн вытеснение этих веществ в угле с раничено мономолекулярным слое Однако такие органические веществ как хлористый этил, столь силь адсорбируются в микропорах угле что уже при весьма низких знач ниях p/p_s они адсорбируются не мон молекулярно, но заполняют пор с плотностью, близкой к плотнос обычной жидкости. Поэтому в опыт Б. П. Беринга и В. В. Серпинско хлористый этил должен был заполни часть пор с наиболее высокими зн чениями адсорбционного потенциал и на долю воды оставалась друг часть объема пор, в котором и прои ходила капиллярная конденсация паров. В этом случае сумма объем жидкостей, сорбированных угле должна оставаться близкой к пр дельно сорбируемому объему, т. ко всему объему сорбирующих п угля. На рис. 2,*а* и 2,*б* предста лены результаты измерений Б. П. Б ринга и В. В. Серпинского. Рис. 2 представляет зависимость адсор ции воды a_1 от относительного давл ния ее паров p/p_{s1} при различном с держании хлористого этила в сист ме n_2^0 (кривым *1*, *2*, *3*, *4* и *5* соотве

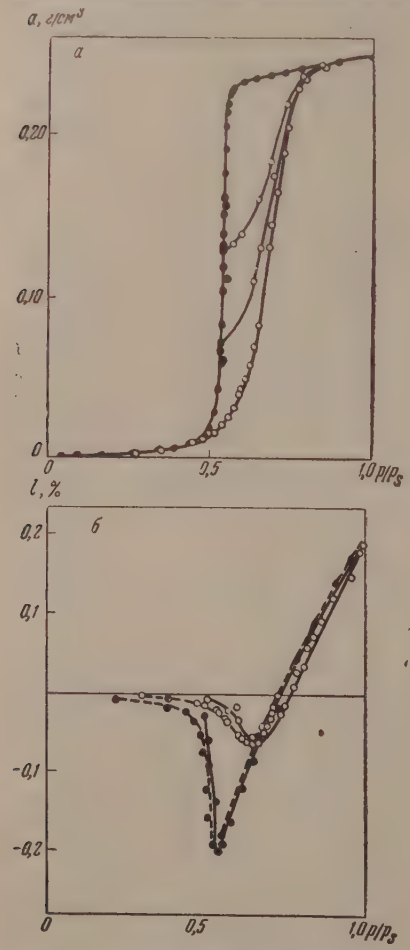
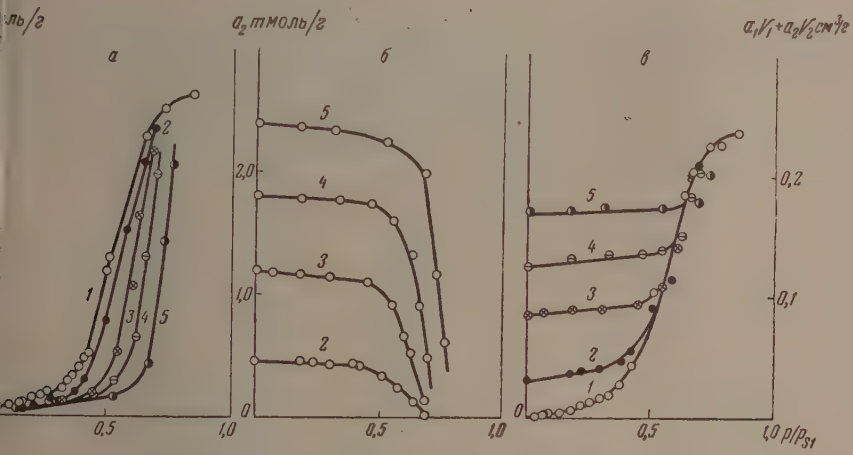


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды (*а*) на угле *N* — 19 [10] и линейного расширения (*б*) того же угля (разные кривые — разные серии измерений). Белые точки — адсорбция, черные точки—десорбция

ствуют значения n_2^0, равные 0; 0,112; 0,552; 1,332 и 3,091 *ммоля* C_2H_5Cl Увеличение n_2^0 при больших p/p_{s1} вызывает все большее уменьшение a На рис. 2, *б* показаны соответствующие тем же n_2^0 кривые уменьшени адсорбции C_2H_5Cl a_2 также с ростом p/p_{s1}. На рис. 2,*в* мы нанесли (такж в функции p/p_{s1}) сумму $a_1v_1 + a_2v_2$, где v_1 и v_2 — молярные объемы жидки воды и C_2H_5Cl. Из рис. 2, *в* видно, что кривые суммарно адсорбированно объема обеих жидкостей входят в кривую *1* адсорбированного объем

из паров чистой воды, так что в сумме оба компонента в жидком со-
нии с ростом p/p_{s1} заполняют один и тот же объем пор. Таким образом
ериментальные результаты работы этих авторов не противоречат
ставению о капиллярной конденсации паров воды, но согласуются
им представлением.

В работах М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной [18], М. М. Дубинина
и М. М. Дубинина, Е. Д. Завериной и В. В. Серпинского [20] было
щено внимание на то, что изотермы адсорбции паров воды на неко-
ых углях в пределах p/p_s от 0,6 до 0,9 аффинны изотерме адсорбции



2. *а* — проекции изотерм адсорбции воды a_1 на плоскость $p_{2(C_2H_5Cl)} = 0$ по [17]. *1* —
ерма адсорбции паров воды в отсутствие хлористого этила; *2, 3, 4, 5* — изотермы
рбции паров воды при разном количестве хлористого этила в системе; *б* — проек-
изотерм адсорбции хлористого этила a_2 на плоскость $p_2 = 0$ по [17]; *в* — проек-
изотерм суммарно сорбированного объема воды и хлористого этила $a_1v_1 + a_2v_2$
на плоскость $p_2 = 0$, рассчитанные нами из кривых *1—5* рис. 2, *а* и *б*

ов воды на канальной саже, где капиллярной конденсации нет. Отсюда
и вычислены удельные поверхности этих образцов углей и оценены
меры их пор, которые оказались весьма малыми [19]. Однако в работе
было показано, что форма изотерм адсорбции паров воды в сильной
ени зависит от сорта угля, от его пористости, и эти изотермы часто
аффинны изотерме адсорбции паров воды на саже (см. рис. 3 этой ра-
ы). Кроме этого, как было сказано ранее, изотермы адсорбции паров
ы на саже сами меняют свою форму в зависимости от степени окисления
рафитирования [23].

. М. Дубинин и Е. Д. Заверина [18] отметили, что в области больших
осительных давлений капиллярная конденсация паров воды в порах
ей может иметь место, и десорбция воды из пор может быть в известной
ени связана с этим механизмом.

Таким образом мы приходим к заключению о том, что на адсорбцию
рах активных углей паров воды, как и других паров, оказывает влия-
не только химическая природа поверхности, но и структура пор,
ывая вторичные процессы капиллярной конденсации. Выше мы уже
казали соображения о том, что именно в случае адсорбции паров воды
угле (малая энергия «фона» физических взаимодействий и малые раз-
ы молекул) при заполнении пор должна играть большую роль капил-
ная конденсация паров и при десорбции испарение жидкости, нахо-
ейся под вогнутыми менисками.

Для того чтобы лучше разобраться в этом вопросе, следует по возмож ности отделить влияние на адсорбцию паров воды углями химическог состояния их поверхности от влияния структуры пор. В настоящей работ сделана попытка в этом направлении, а именно, проведено исследовани адсорбции паров воды, метанола и бензола на непористой саже и однородн пористом активном угле, одинаковым образом восстановленных водородо при 1700°. Разницу в адсорбционных свойствах этих графитовых те можно в этом случае приписать только наличию пор в активном угле

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве исходного непористого образца был выбран образец канальной саж «сферон-6», откачанный при 950° в течение 6 час., обладающий окисленной повер ностью*.

В качестве исходного угля был взят образец, полученный М. М. Дубининым из сахарного кокса, активированный CO_2 при 1000°. Адсорбция различных паров на это угле описана в [12]. В работе [14] на этом образце была подробно исследована адсор ционно-десорбционная изотерма и зависимость дифференциальной теплоты адсорбци от заполнения пор для паров воды.

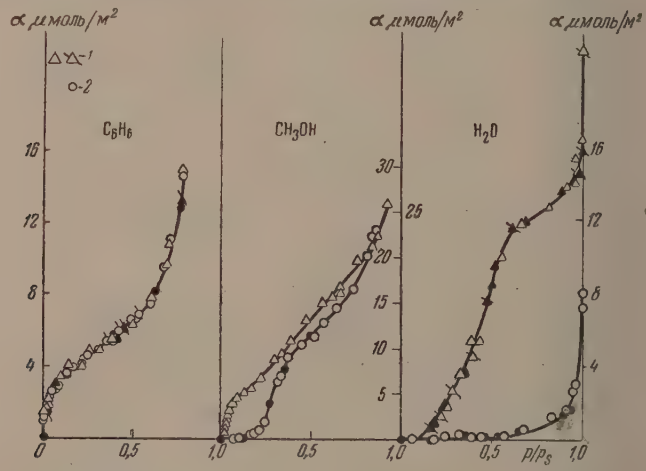


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола, метилового спирта и воды. *1* — на исходной окисленной саже; *2* — на графитированной саже; черные точки — десорбция; перечеркнутые точки — вторая серия измерений

Оба эти образца сажи и угля были прогреты в печи Таммана в токе водорода п 1700° в течение 1,5 час., затем охлаждены в печи также в токе водорода и запая в ампулы**. Перед адсорбционными опытами ампулы вскрывались на воздухе. В рабо [28] было показано, что сообщение восстановленных водородом образцов с воздух не изменяет адсорбцию паров воды. В адсорбционных установках образцы длитель откачивались при 280° до давления $<10^{-5}$ *мм* рт. ст.

Адсорбционно-десорбционные изотермы паров воды были сняты при 28° на пара лельных весах Мак-Бэна — Бакра в одинаковых условиях для обоих образцов. Гиль с кварцевыми весами со всей установкой*** были помещены в воздушном термоста а нижние концы гильз, в которых висели чашечки с образцами, — в водяном термоста Температура воздушного термостата вблизи насыщения поддерживалась немного вы

* Температура прогрева этого образца была несколько выше, чем образца, при ненного в наших предыдущих работах [22—24], в которых были исследованы абсол ные изотермы адсорбции и дифференциальные теплоты адсорбции паров воды и мета ла, а также изотерма адсорбции паров бензола (на неспрессованном и спрессовани образцах).

** Авторы выражают благодарность В. А. Ивенсону за разрешение воспольз ваться этой печью.

*** Типа описанной в работе [32], с заменой затворов на более совершенные, о санные в работе [33].

температуры термостата с жидкостью, что позволило насытить образцы парами при $p/p_s = 1$.

Изотермы адсорбции и десорбции паров метанола определялись при 22° при помощи «гравиметрической» установки путем отъема и взвешивания ампул. Относительная точность этого метода на порядок выше, чем метода весов Мак-Бэна — Бакра. Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола измерялись при 28° на весах Мак-Бэна — Бакра.

На этих же образцах Е. В. Храповой в лаборатории адсорбции Московского университета были сняты изотермы адсорбции паров азота при температуре его кипения, из которых были определены величины удельной поверхности *

На рис. 3 представлены полученные абсолютные (на единицу поверхности) изотермы адсорбции и десорбции паров бензола, метанола и воды на сажах. Из рисунка видно, что в случае бензола изотермы адсорбции на обоих образцах в изученной области** близки. В случае метанола уже

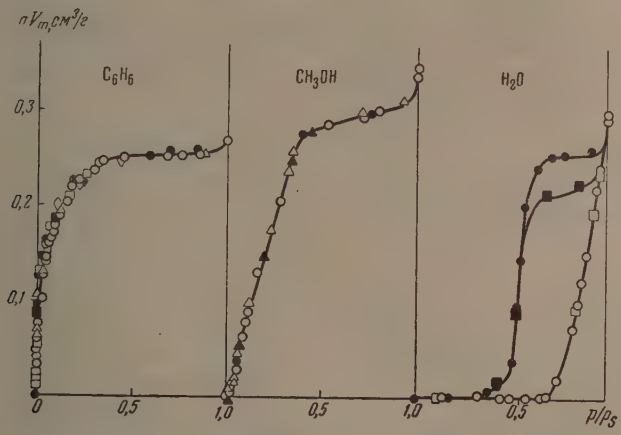


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола, метилового спирта и воды на графитированном угле; черные точки — десорбция, различные обозначения соответствуют различным сериям измерений

бнаруживается (впервые отмеченное в работах [24, 29]) значительное расхождение изотерм, особенно большое в начальной области. На восстановленном графитированном образце вначале адсорбция метанола ничтожна, и только в интервале p/p_s от 0,2 до 0,3 она начинает быстро расти, проходит точку перегиба и около $p/p_s = 0,4$ приближается к адсорбции метанола на окисленном образце. Таким образом для закрепления молекул метанола на поверхности графита слабого фона физических взаимодействий гидроксила и метильной группы с поверхностью недостаточно. Наличие же на поверхности сажи окислов обеспечивает возможность молекулам метанола закрепиться на этих «якорных» группах, даже в области низких p/p_s, что способствует дальнейшей адсорбции, при которой к слабое действие фона ван-дер-ваальсовых сил налагается взаимодействие молекул метанола по механизму ассоциации, а именно, образование водородных связей как с якорными группами поверхности сажи, так и между собой. Полученные результаты подтверждают высказанную ранее в работах Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселева и К. Д. Щербаковой точку зрения на роль ассоциации в механизме адсорбции метанола на саже [22, 24].

* Авторы выражают Е. В. Храповой свою благодарность.

** Небольшие расхождения должны обнаруживаться в начале заполнения монослоя в силу влияния шероховатости поверхности исходного образца и основного характера ароматического кольца. Эта область будет подробно исследована позже.

В случае воды расхождение изотерм особенно велико. Изотерма ад сорбции паров воды на восстановленном графитированном образц остается вогнутой во всем интервале p/p_s, причем даже при $p/p_s=$ поверхность еще не покрыта плотным слоем, и вода образует на ней лиш газовую пленку.

На рис. 4 показаны изотермы адсорбции для тех же паров на образц восстановленного и графитированного угля, причем для удобства сопо ставления сорбированные к личества выражены в объема жидкостей. Из рисунка видн что изотерма адсорбции паро бензола поднимается очен круто (энергия адсорбции в лика), так что при $p/p_s=0,$ заполняется уже более полов ны объема сорбирующих по В случае метанола изотерм поднимается значительно отл же, проходя в начальной о ласти p/p_s точку перегиба. случае воды адсорбция остае ся ничтожной до $p/p_s \approx 0,$ но в интервале p/p_s от 0,75 д 1 она начинает быстро раст причем заполняется объем по (в расчете на жидкую воду близкий к объему, заполня мому бензолом и метаноло При десорбции воды из по полностью насыщенного ее п рами образца обнаруживается обширный гистерезис, вполне воспроиз водимый в опытах с пересечением петли (см. соответствующие р зультаты для исходного образца этого угля в [14]). В весьма узко интервале p/p_s вблизи 0,6 десорбционная ветвь резко опускается и сл вается с адсорбционной вблизи $p/p_s=0,3$.

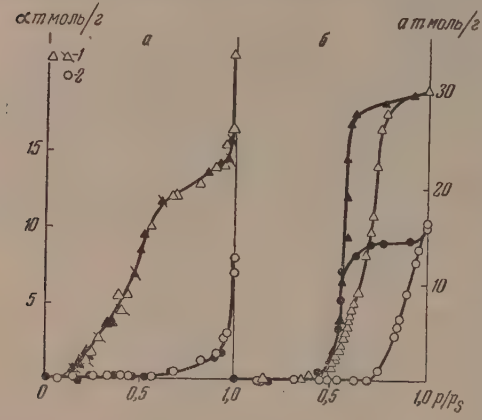


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды, *а* — на саже и *б* — на угле; *1* — до прогрева и *2* — после прогрева в токе водорода при 1700°, черные точки — десорбция, перечеркнутые точки — вторая серия измерений

На рис. 5 адсорбционно-десорбционные изотермы паров воды сопо ставлены для исходных и восстановленных образцов сажи (*а*) и угля (*б*) Бросается в глаза резкая разница изотерм для восстановленных обра цов сажи и угля. В случае угля адсорбционная ветвь изотерм тоже см стилась в сторону бо́льших p/p_s, однако меньше, чем в случае саж Несмотря на это смещение, также связанное с удалением якорных гру с поверхности угля, адсорбционная ветвь поднялась до заполнения все объема пор графитированного образца. Десорбционная ветвь, прой приблизительно горизонтальный участок, далее резко опускается и сл вается с нижней частью десорбционной ветви гистерезиса для исходно угля. Таким образом при графитировании угля произошло смещен ветви адсорбции, но, в отличие от непористого образца сажи, сохранил резко выраженный сорбционный гистерезис.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6 сопоставлены адсорбционно-десорбционные изотермы вс трех паров на исходном образце угля (пунктирные кривые *1'*, *2'*, *3'*) и графитированном образце (сплошные кривые *1*, *2*, *3*), причем адсорб рованное количество выражено в $см^3$ жидкости (на 1 *г* угля). Из рисун видно, что восстановление водородом и графитирование угля приве

* Изотерма для исходного образца угля взята из работы [14].

уменьшению наполовину сорбционного объема (вследствие спекания) к изменению наклонов изотерм (вследствие удаления поверхностных кислов). Однако в обоих случаях объем сорбированной при насыщении жидкой воды близок к соответствующим объемам органических жидкостей *.

В случае же непористого графитового тела — сажи — восстановление водородом при 1700° привело к тому, что сажа вообще потеряла способность адсорбировать воду конденсированным слоем.

Сопоставим полученные результаты для адсорбции паров воды графитированными образцами сажи и угля.

Графитированная сажа	Графитированный уголь
1) Сорбционного гестерезиса нет.	1) Имеется обширная область воспроизводимого сорбционного гистерезиса.
2) Даже при $p/p_s \approx 1$ адсорбция воды происходит лишь разреженным слоем.	2) При $p/p_s = 1$ сорбированнный объем жидкой воды близок к объемам органических жидкостей, т. е. к объему сорбирующих пор.

Эти результаты показывают, что адсорбция водяных паров активными углями зависит как от химического строения их поверхности, так и от структуры пор, причем влияние пористой структуры выражается особенно резко во вторичных процессах капиллярной конденсации. Процессы капиллярной конденсации и испарения воды в основном и протекают в порах многих активных углей, когда адсорбционно-десорбционная изотерма резко поднимается вверх и образует обширную гистерезисную петлю. По мере гидрофобизации углей роль этих процессов в заполнении пор увеличивается.

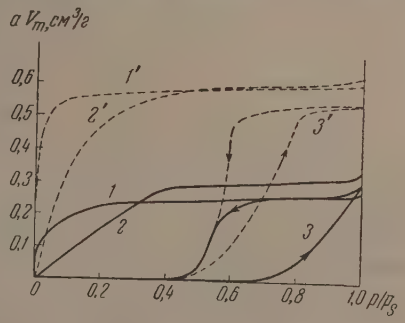


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров: 1' и 1 — бензола; 2' и 2 — метилового спирта и 3' — и 3 — воды на исходном (пунктирные кривые) и на графитированном (сплошные кривые) угле

Рассмотрим теперь возможный механизм наложения процессов адсорбции и капиллярной конденсации паров воды в активных углях и причины резкого расширения гистерезисной петли в случае графитированного образца. Прежде всего возникает вопрос о том, каким образом может начаться капиллярная конденсация в порах угля, если при соответствующих p/p_s на саже жидкой пленки не образуется. Для того чтобы ответить на этот вопрос, следует посмотреть, как может влиять сужение пор угля на первичную адсорбцию паров воды. Для этого надо сравнить абсолютные или хотя бы приведенные изотермы адсорбции паров воды на графитированной саже и на графитированном угле.

Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции паров азота на исходном и графитированном угле приводит к величинам a_m, соответственно равным 13,05 и 4,61 *ммоль/г* и величинам s, равным 1300 и 450 $м^2/г$. Величины a_m составляют около 82% от значения a_s для исходного угля и около 64% для графитированного угля. Столь высокие величины a_m/a_s характерны для однородно-тонкопористых адсорбентов и связаны с искажением абсолютной изотермы адсорбции паров азота для этих

* Небольшие различия могут быть связаны с различиями в доступности тонких пор и в набухании скелета угля в этих жидкостях.

тонкопористых углей, поэтому расчет s по БЭТ, несмотря на формальную применимость уравнения БЭТ, нельзя считать надежным. Для целей грубой оценки мы произвели, однако, деление опытных величин на величину $s = 450$ $м^2/г$, полученную по азоту, так как истинная величина s не может от нее отличаться особенно сильно.

На рис. 7 абсолютная изотерма адсорбции паров воды на графитированной саже (кривая *1*) сопоставлена с вычисленной через $s = 450$ $м^2/г$ изотермой адсорбции для угля (кривая *2*). Из рисунка видно, что в интервале p/p_s от 0,7 до 1 адсорбция паров воды на поверхности угля много больше, чем на поверхности сажи* и превышает адсорбцию в плотном монослое. Это объясняется, повидимому, усилением физической адсорбции паров воды в сужениях пор угля, влекущим за собою местное образование жидких пленок, на которых начинается капиллярная конденсация.

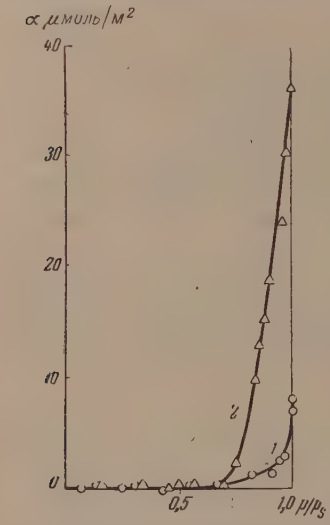


Рис. 7. Адсорбционные ветви абсолютных изотерм адсорбции паров воды на графитированных образцах: *1* — сажи и *2* — угля

На необходимость образования двумерной пленки перед началом капиллярной конденсации было указано М. М. Дубининым и Е. Д. Завериной [8]. Эти авторы указали на то, что в порах углей вследствие задержки в образовании жидкой пленки капиллярная конденсация паров воды не может развиваться свободно в соответствии с размерами пор, но задерживается до образования двумерной жидкой пленки.

В местах сужений пор происходит некоторое увеличение адсорбционного потенциала общих физических взаимодействий и по отношению к малым молекулам воды. В результате в этих местах поверхностная концентрация воды с ростом p/p_s растет много быстрее, чем на гладкой поверхности непористого образца, благодаря чему наступают условия, обеспечивающие взаимную ассоциацию адсорбированных молекул в жидкую пленку и вслед затем капиллярную конденсацию в этих сужениях пор. По мере роста p/p_s эти процессы захватывают все бо́льшую часть объема пор. Части этого объема, соответствующие растущей кривизне мениска, заполняются, как и в случае силикагеля, скачком.

Следует подчеркнуть, что при адсорбции паров воды графитированным углем адсорбат не распределяется равномерно по всей поверхности угля. В сужениях пор образуется жидкая пленка и объемно сконденсированная жидкость, а на удаленных друг от друга и более гладких стенках пор вода образует еще лишь газовую пленку, как на непористой саже при соответствующем p/p_s. Такой механизм является характерным для всех случаев адсорбции пористыми телами при малой энергии собственно адсорбционных взаимодействий (в случаях адсорбции на «лиофобных» пористых адсорбентах, например, при адсорбции воды на углях и этерифицированных силикагелях или при адсорбции бензола на фторированных силикагелях и алюмосиликагелях [34]).

Наличие сужений и вздутий пор, т. е. пор бутылкообразных форм, легко объясняет капиллярно-конденсационный гистерезис. В активированных углях поры такой формы возникают, вероятно, при активировании. Вид десорбционных ветвей (рис. 4,5 и 6) для углей указывает на такую форму

*Этот вывод не изменяется, даже если допустить, что поверхность угля еще 2—3 раза больше, что мало вероятно.

пор *. Слабо наклоненные участки этих ветвей соответствуют прогибу менисков в сужениях этих пор (горлышках), удерживающих жидкость во внутренних частях зерен угля в равновесии с паром при уменьшающихся p/p_s. Когда дальнейший прогиб менисков (увеличение кривизны) уже невозможен, происходит их прорыв, и жидкость из внутренних частей бутылкообразных пор испаряется скачком. Началу гистерезиса, возможно, соответствуют также небольшие местные скопления жидкости в клинообразных частях пор, которые испаряются и конденсируются обратимо.

Изложенное показывает, что применением формулы Томсона к десорбционной ветви гистерезиса для паров воды можно оценить размеры хотя бы сужений (горлышек) пор активных углей. Для исследованных исходного и графитированного углей результаты такой оценки дают для размеров горл около 40 Å.

В дальнейшем следует проследить эти явления на более крупнопористом угле, а также на угле, полученном прессованием высокодисперсных саж с непористыми частицами. В случае слабо спрессованных саж с неокисленной поверхностью (малые координационные числа [36] и отсутствие полимолекулярной адсорбции воды) роль капиллярной конденсации должна уменьшаться.

В случае очень тонкопористых углей (особенно окисленных) вода может адсорбироваться главным образом и в первичном адсорбционном процессе [5]. В этом случае адсорбция паров воды будет обратимой [8].

Авторы выражают благодарность М. М. Дубинину и Н. Н. Авгуль за содействие этой работе и ее обсуждение, а также А. П. Архиповой за помощь при измерениях.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены и сопоставлены результаты работ разных авторов по адсорбции паров воды активными углями и сажами и предложенные в литературе объяснения наблюденных явлений.

2. Определены и сопоставлены изотермы адсорбции паров бензола, метанола и воды на исходных и восстановленных водородом при 1700° образцах канальной сажи и активированного угля из сахара.

3. Графитирование сажи и угля, удаляя якорные по отношению к воде группы — поверхностные окислы, приводит к резкому смещению адсорбционной изотермы в область больших относительных давлений водяного пара.

4. Изотермы адсорбции паров воды на обоих образцах сажи вполне обратимы, а на обоих образцах угля образуют воспроизводимый гистерезис.

5. Адсорбция паров воды графитированной сажей во всей области относительных давлений пара остается недостаточной для покрытия поверхности плотным слоем даже мономолекулярной толщины.

6. Адсорбция паров воды графитированным углем при насыщении соответствует заполнению жидкостью всего сорбционного объема пор угля. Объемы сорбируемых органических жидкостей близки.

7. Основное количество воды в порах изученного угля адсорбируется и десорбируется по механизму капиллярной конденсации. Капиллярной конденсации предшествуют локальные образования пленок ассоциированных молекул воды в местах с повышенным адсорбционным потенциалом — в сужениях пор.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
14.II.1956

* Здесь имеется сходство с действием бутылкообразных пор некоторых сортов пористых стекол, исследованных С. П. Ждановым [35].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, ДАН, 106, 1046, 1956.
2. А. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
3. Н. А. Шилов, Kolloid Zs, 52, 107, 1930; Н. А. Шилов, К. В. Чмутов, Zs. phys. Chem., A 148, 233, 1930; Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов, Zs. phys. Chem., A 149, 211; 150, 31, 1930.
4. P. Kubelka, Kolloid. Zs., 55, 143, 1931.
5. J. W. McBain, J. L. Porter, R. F. Sessions, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 2294, 1933.
6. Д. Мак-Бэн, Адсорбция газов и паров. Химтехиздат, 1934.
7. А. В. Киселев, Успехи химии, 14, 367, 1945.
8. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 21, 1373, 1947.
9. R. S. Haines, W. McIntosh, Journ. Chem. Phys., 15, 28, 1947.
10. E. O. Wiig, A. J. Jahola, Jour. Amer. Chem. Soc., 71, 561, 2069, 1949
11. A. J. Jahola, A. J. Palumbo, S. B. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 61, 1952.
12. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев ДАН, 79, 451, 1951.
13. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 89, 97, 1953.
14. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова ДАН, 101, 285, 1955.
15. C. Pierce, R. N. Smith, Jour. Phys. Coll. Chem., 54, 784, 1950.
16. C. Pierce, R. N. Smith, Juorn. Phys. Coll. Chem., 57, 64, 1953.
17. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. ОХН АН СССР, № 6, 937, 1953
18. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ДАН, 92, 112, 1953; М. М. Дубинин Е. Д. Заверина, Изв. ОХН АН СССР, № 2, 217, 1954.
19. М. М. Дубинин, Успехи химии, 24, 3, 1955.
20. M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, V. V. Serpinsky, Journ. Chem Soc., 1760, 1955.
21. А. А. Раковский, ЖРФ-ХО, 49, 371, 1917.
22. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95, 1952.
23. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова ДАН, 92, 105, 1953.
24. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Шербакова ДАН, 92, 1185, 1953.
25. C. Pierce, R. N. Smith, J. W. Wiley, H. Crodes, Journ. Amer. Chem Soc., 73, 4551, 1951.
26. Б. П. Брунс, М. Максимова, Журн. физ. химии, 4, 554, 1933; 6, 8, 1935
27. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Изв. ОХН АН СССР, № 4, 594, 1955
28. H. L. Mc-Dermot, J. C. Arnell, Journ. Phys. Chem., 58, 492, 1954.
29. М. М. Полякова, П. А. Тесснер, ДАН, 93, 855, 1953.
30. R. A. Beebe, R. M. Deel, Iourn. Phys. Chem., 59, 746, 1955.
31. R. M. Deel, R. A. Beebe, Journ. Phys. Chem., 59, 754, 1955.
32. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова Журн. физ. химии 26, 977, 1952.
33. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 95, 1952
34. А. П. Баллод, А. В. Топчиев, Сборник поверхностные химические соединения и их роль в системе адсорбции, изд. МГУ, 1956 г.
35. С. П. Жданов, Сборник «Методы исследования высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 114.

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНЫ

II. РЕАКЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С ВОДОРОДОМ

Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и В. С. Чевалова

В предыдущей статье [1] приведены результаты исследования каталитической активности различных платиновых катализаторов в отношении реакции окисления двуокиси серы. Было показано, что удельная каталитическая активность, т. е. активность, отнесенная к единице поверхности платины, приблизительно одинакова для массивной платины, губчатой платины и платины, нанесенной на силикагель.

Целью настоящей работы являлось определение удельной каталитической активности различных платиновых катализаторов в отношении реакции взаимодействия водорода и кислорода при большом избытке водорода.

КАТАЛИЗАТОРЫ

В качестве катализаторов испытывались: платиновая проволока, платиновая фольга и платинированный силикагель с содержанием платины 0,2% по весу.

Платиновая проволока диаметром 0,1 *мм* испытывалась в виде спиралек диаметром 2 *мм*. Состав проволоки: Pt — 99,88%; Pd — 0,03%; Ir — 0,06%.

Платиновая фольга толщиною 0,2 *мм* имела состав: Pt — 99,84%; Pd — 0,06%; Ir — 0,03%; Rh — 0,03%; Fe — 0,04%. Испытывалась в виде спиралек из кусочков размером 1 × 38 *мм*.

Проволока и жесть перед испытанием каталитической активности промывалась соляной кислотой, спиртом и эфиром. Истинная поверхность проволоки и жести измерялась переменноточным методом измерения емкости двойного слоя [2]. Коэффициент шероховатости проволоки мало отличался от единицы, а для жести был равен 1,3*.

Платинированный силикагель готовился адсорбцией платины кусочками стекловидного силикагеля размером 1—2 *мм* из раствора тетрамина хлористой платины, как подробно описано в [3].

Поверхность платины в платинированном силикагеле, измеренная А. П. Карнауховым [3], равнялась 30 $м^2/г$, средний размер кристаллов платины составлял около 100 Å.

Все катализаторы непосредственно перед измерением каталитической активности обрабатывались водородом при температуре 500°.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Активность катализаторов определялась в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом, осуществляемой при большом избытке водорода. Для измерения скорости реакции был применен стационарный циркуляционный метод [4].

Схема установки приведена на рис. 1. В замкнутой системе, состоящей из контактного аппарата *1* и ловушки, охлаждаемой сухим льдом со спиртом *4*, при помощи насоса *2* циркулировала газовая смесь заданного состава. Скорость циркуляции, измеряемая при помощи реометра *5*, поддерживалась настолько большой, чтобы изменение состава газа и степени превращения при однократном прохождении через слой катализатора были незначительными. Благодаря этому и изменение температуры вдоль слоя катализатора было очень малым. Образующиеся в результате реакции водяные пары вымораживались в ловушке *4*. Первоначально система заполнялась водородом. Из электролизера *3* непрерывно вводились с измеряемой скоростью водород и кислород в стехиометрическом соотношении. Их концентрации в циркулирующем газе и общее давление первоначально возрастали до достижения стационарного состояния, при котором количество реагирующей гремучей смеси становилось равным подаваемому из электролизера. Стационарное состояние, характеризующееся постоянством давления и состава циркулирующей реакционной смеси, могло поддерживаться сколь угодно долго, если активность катализатора сохранялась постоянной.

---

* Измерения поверхности электрохимическим методом выполнены К. А. Лаптевой.

По увеличению давления в стационарном состоянии по сравнению с исходным вычислялась концентрация кислорода, а по нагрузке электролизера — количество реагирующей гремучей смеси.

Вся установка, за исключением контактного аппарата и ловушки, термостатировалась при 25°. Подогреватель и реакционная трубка контактного аппарата находились в парах кипящих жидкостей.

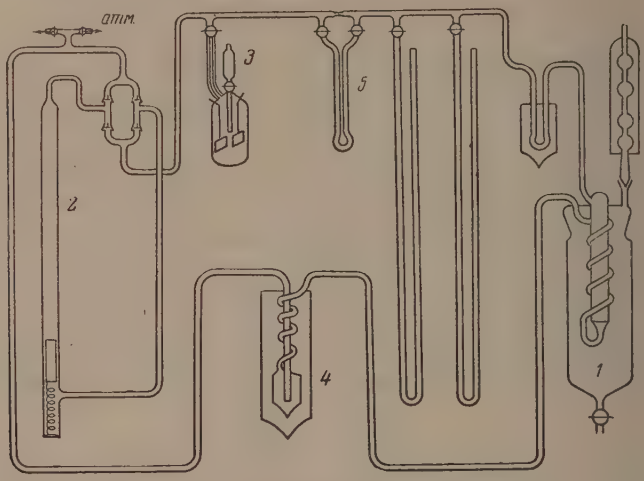


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Основным преимуществом использованного метода является возможность непосредственного измерения скорости реакции в стационарном состоянии. Кроме того, этот метод позволяет избежать изменения температуры вдоль слоя катализатора и устраняет погрешности, связанные с неравномерностью распределения газа по сечению контактной трубки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Влияние процессов переноса. Вследствие большой скорости окисления водорода на платине необходимо было проверить, в какой мере наблюдаемая скорость реакции зависит от процессов переноса реагирующих веществ из газового потока к внешней поверхности катализатора и продукта реакции и тепла в обратном направлении (внешняя диффузия), а в случае платинированного силикагеля — также и от диффузии реагирующих веществ и продукта внутри пористых зерен катализатора (внутренняя диффузия).

Для проверки влияния внешней диффузии варьировалась скорость циркуляции газа в системе. Оказалось, что изменение скорости циркуляции с 250 до 700 *л/час* не меняет скорости реакции, что свидетельствует об отсутствии влияния внешней диффузии на скорость каталитического окисления водорода в условиях измерения каталитической активности. Этот вывод подтверждается и непосредственным измерением температуры поверхности катализатора (в случае массивной платины), показавшим, что она не отличается от температуры газового потока.

Для проверки влияния внутренней диффузии активность платинированного силикагеля измерялась при двух различных зернениях 1÷2 *мм* и 0,25÷0,5 *мм*. При 50° активность не зависела от величины зерна, что указывает на протекание процесса при этой температуре как на мелко-, так и на крупнозернистом катализаторе в области химической кинетики. При 100° мелкозернистый образец оказался почти в два раза активнее крупнозернистого. Следовательно, при 100° внутренняя диффузия уже

казывается на протекании процесса на крупнозернистом катализаторе, и процесс смещается в переходную область между кинетической и внутреннедиффузионной. Расчет степени использования внутренней поверхности платинированного силикагеля, выполненный по методу одного из авторов [5], показал практически полное использование поверхности катализатора в температурном интервале 50÷100° для зерен размером 0,25÷0,5 *мм*. Поэтому все дальнейшие испытания каталитической активности проведены с мелкозернистым образцом.

Определение порядка реакции. Исследование каталитической активности проводилось при большом избытке водорода

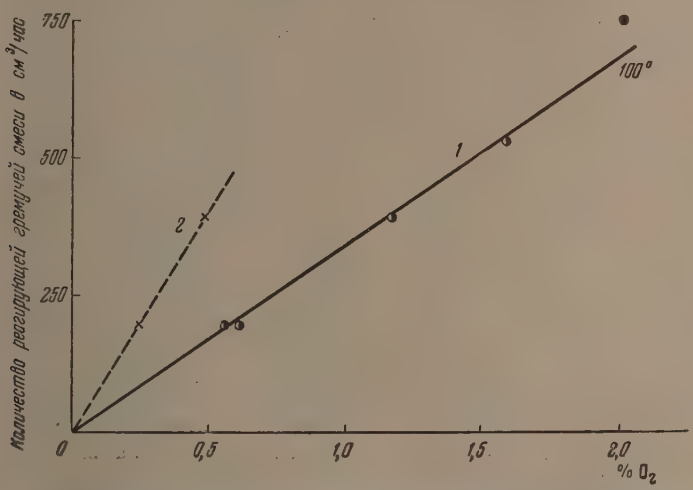


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации кислорода; *1* — платиновая проволока; *2* — платинированный силикагель

и при постоянной и очень малой концентрации водяных паров, непрерывно вымораживавшихся при —78°. В значительных пределах (от 0,2 до 2%) менялась только концентрация кислорода.

Как видно из данных рис. 2, полученных при 100° для платиновой проволоки и платинированного силикагеля, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации кислорода.

В соответствии с этим для характеристики удельной каталитической активности вычислялась константа скорости реакции по уравнению

$$k = \frac{W}{sc},$$

где k — константа скорости реакции, отнесенная к 1 *см*² поверхности платины в *см/час*; s — поверхность платины в исследуемом образце катализатора в *см*²; W — количество гремучей смеси, реагирующей на катализаторе в *моль/час*; c — содержание кислорода в реакционной смеси в *моль/см*³.

Влияние сорбированных газов. Платина, хранившаяся на воздухе, содержит значительное количество кислорода; ее потенциал относительно водородного электрода равен 0,8÷0,9 V.

Из работ Б. В. Эршлера, Г. В. Деборина и А. Н. Фрумкина [6] и Д. Обручевой [7] следует, что количество кислорода соответствует 2-6 моноатомным слоям. По данным Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн

[8], количество кислорода, поглощенное при высоких температурах, в сотни раз превышает количество, необходимое для образования моноатомного слоя. Для удаления кислорода из платины перед измерением каталитической активности катализаторы обрабатывались водородом при 500° С. После первой обработки водородом платиновой проволоки в течение 2 час. удельная каталитическая активность равнялась 250 *см/час*. Это значение сохранялось в течение 54 час. непрерывных измерений. Однако во второй серии опытов после повторной обработки водородом в течение 2 час. при 500° С начальная удельная активность проволоки составила 1260 *см/час*. Эта повышенная активность, однако, неустойчива и при длительной работе постепенно снижается, приближаясь

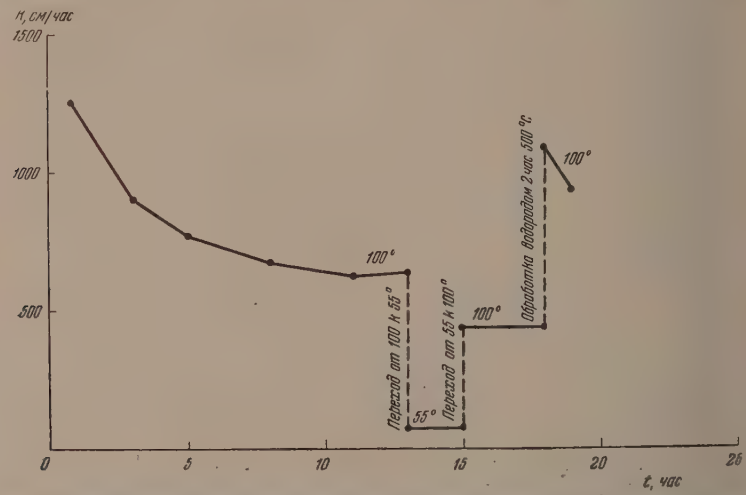


Рис. 3. Изменения удельной каталитической активности платиновой проволоки в процессе испытания

к постоянному пределу 640 *см/час* (рис. 3). После измерения активности при 55° С удельная каталитическая активность уменьшилась до 440 *см/час*. Повторная обработка платиновой проволоки водородом в течение 2 час. при 500° вновь повысила удельную активность проволоки при 100° С до 1090 *см/час*. Через 1 час значение активности снизилось до 950 *см/час*. В третьей серии опытов после восстановления проволоки водородом в течение 2 час. начальная удельная активность платины равнялась 900 *см/час*, но через 4 часа снизилась до 580 *см/час* и на протяжении 38 час. была постоянной. Величина удельной каталитической активности во второй и в третьей сериях оказалась в два раза выше активности, полученной в первой серии.

Таким образом наблюдаются заметные колебания активности одного и того же катализатора как в различных сериях испытаний, так и в пределах отдельных серий. Прямые измерения показали, что эти колебания активности не связаны с изменением поверхности платины. Остается предположить, что они обусловлены различной сорбцией газов, меняющейся в результате предварительной обработки катализатора и в процессе испытания.

Результаты наблюдений можно объяснить, предположив, что сорбция кислорода снижает удельную каталитическую активность платины или что сорбция водорода ее повышает. Первое предположение нам кажется более вероятным. С целью проверки этого предположения платиновая проволока после опытов третьей серии была обработана воздухом

в течение часа при температуре 100° С. Затем воздух был откачан, установка заполнена водородом и определена каталитическая активность. Оказалось, что удельная каталитическая активность платиновой проволоки снизилась в 3 раза (до 164 *см/сек*). В течение последующего 36-часового непрерывного испытания удельная активность медленно возрастала (до 200 *см/час*).

При определении удельной каталитической активности платиновой фольги варьировалась продолжительность обработки водородом при 500° (рис. 4), удельная каталитическая активность равнялась 825 *см/час* и мало менялась на протяжении 19 час. После четырехчасовой обработки

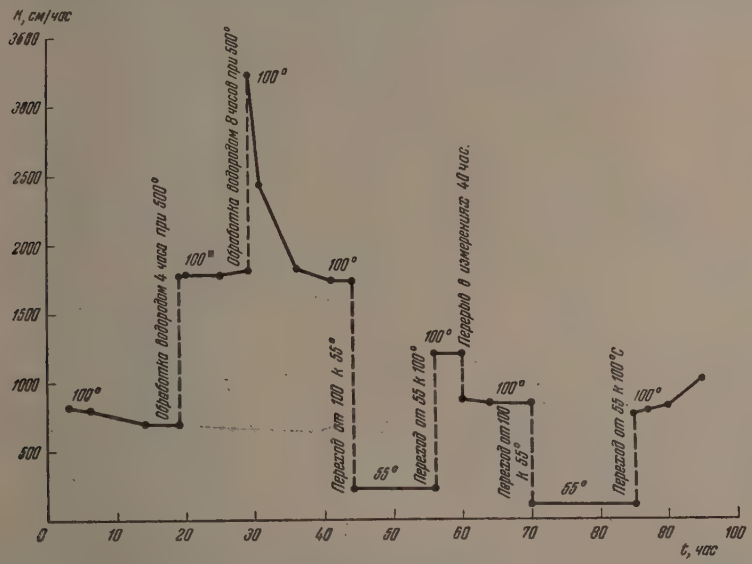


Рис. 4. Изменения удельной каталитической активности платиновой фольги в процессе испытания

водородом при 500° удельная каталитическая активность фольги составляла 1800 *см/час* и оставалась постоянной в течение 10 час. После этого фольга была обработана водородом при 500° в течение 8 час. Начальная удельная каталитическая активность фольги оказалась еще выше — 3230 *см/час*, но через 1,5 часа снизилась до 2430 *см/час*, а через 5 час. до 1820 *см/час*. В дальнейшем удельная активность мало изменялась, однако после работы при низких температурах (55° С) удельная каталитическая активность фольги колебалась в пределах 800 ÷ 1000 *см/час*.

Эти наблюдения подтверждают, что поглощение кислорода платиной приводит к снижению удельной активности в отношении окисления водорода в условиях наших опытов. Чем полнее снят кислород с поверхности платины в результате обработки водородом, тем выше каталитическая активность. При осуществлении реакции окисления водорода платина, повидимому, частично связывает кислород, чем и объясняется снижение высокой, после обработки водородом, начальной активности при длительном проведении каталитической реакции. Количество связанного кислорода приближается при этом к определенному, постоянному значению, которому и отвечает стационарная активность катализатора, достигаемая при длительном испытании катализатора, предварительно обработанного водородом. Предельное количество кислорода, связываемое платиной в процессе реакции, меньше, чем при воздействии на катализатор кислорода воздуха. Поэтому при осуществлении реакции между водоро-

дом и кислородом на платиновых катализаторах, предварительно находившихся на воздухе, с них частично снимается кислород, и каталитическая активность постепенно возрастает.

Влияние кислорода на каталитическую активность платины является одним из примеров воздействия реакционной среды на свойства катализатора [9]. Уменьшение каталитической активности можно объяснить простой блокировкой поверхности прочно связываемым кислородом. Более вероятно, однако, глубокое воздействие кислорода на свойства катализатора. Проникновение кислорода в поверхностные слои платины может приводить к существенным изменениям электронной структуры поверхности металла, а следовательно, и к изменению его химических и каталитических свойств. Аналогичные явления наблюдались также М. И. Темкиным и Н. В. Кульковой [10] на примере реакции окисления этилена до окиси этилена на серебряном катализаторе.

О. В. Крылов и С. З. Рогинский [11], изучая кинетику взаимодействия водорода с кислородом на платине в статических условиях при низких давлениях 0,01÷0,2 *мм* рт. ст., нашли, в противоположность нашим данным, что платина активируется кислородом. Они осуществляли посадку кислорода на платину при температурах от 100 до 800° С. При увеличении температуры сорбции кислорода от 100 до 550° каталитическая активность монотонно возрастала, увеличиваясь в 5 раз. При увеличении температуры до 800° С активность снижается. Чистая платина оказалась в 1000 раз менее активной, чем платина, на которой сорбировано около трех монослоев кислорода (в расчете на видимую поверхность) при температуре 550° С.

Причина расхождения с результатами нашей работы, повидимому, лежит в различии условий предварительной обработки катализатора и испытания каталитической активности. В условиях наших опытов количество кислорода, сорбированного платиной, было, вероятно, значительно выше, чем в опытах О. В. Крылова и С. З. Рогинского.

Удельная каталитическая активность. Для сопоставления значений удельной активности различных образцов платины взяты данные, отвечающие стационарной активности, достигавшейся при длительных испытаниях после предварительной обработки водородом при 500° С. В таблице приведены данные по активности различных образцов платиновых катализаторов при 100 и 55° С.

Общая и удельная каталитическая активность платины при 100 и 55°

Образцы		Платиновая проволока диаметром 0,1 *мм*	Платиновая фольга	Платинированный силикагель
Активность 1 *г* платины *см³/час*	100° 55°	$1,1 \cdot 10^4$ $1,53 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$ $6,7 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^8$ $7,8 \cdot 10^7$
Поверхность платины *см²/г*		20,6	6,9	$3 \cdot 10^5$
Удельная каталитическая активность *см/час*	100° 55°	535 74	900 97	1400 260

Из данных таблицы видно, что удельная каталитическая активность платины, характеризующаяся константой скорости, отнесенной к единице поверхности, изменяется в три раза, в то время как каталитическая активность единицы веса платины меняется почти на пять порядков. Раз-

личия в удельной каталитической активности разных образцов того же порядка, что и колебания активности одного и того же образца, вследствие медленности установления стационарного состава поверхностного слоя платины.

Таким образом в отношении реакции окисления водорода, так же как было установлено ранее для окисления двуокиси серы [12], массивная платина обладает удельной каталитической активностью того же порядка, как и тонкодисперсная платина (со средним размером кристаллов около 100 Å), нанесенная на поверхность силикагеля.

Наблюдаемая энергия активации оказалась для всех исследованных платиновых катализаторов одинаковой в пределах ошибок измерения, равной 10 ± 2 *ккал/моль*. Малая точность определения энергии активации связана с трудностью измерения активности при низких температурах вследствие медленности установления стационарного состояния катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Исследована стационарно-циркуляционным методом каталитическая активность платиновых проволоки и фольги, а также платинированного силикагеля в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом при 50—100° С.

2. Скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом на платине при большом избытке водорода прямо пропорциональна концентрации кислорода в газовой фазе.

3. Удельная каталитическая активность платины зависит от условий предварительной обработки. Обработка водородом при 500° приводит к повышению каталитической активности, постепенно снижающейся при длительном испытании до достижения стационарного значения. После обработки воздухом каталитическая активность становится значительно ниже стационарной и постепенно возрастает в процессе испытания. Изменение каталитической активности, повидимому, связано с сорбцией кислорода.

4. В стационарном состоянии удельные каталитические активности платины (отнесенные к единице поверхности) в исследованных катализаторах близки друг другу, несмотря на различие величины кристаллов и поверхности единицы веса платины на пять порядков.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
28.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Чесалова и Г. К. Боресков, Журн. физ. химии, 30, 2560, 1956.
2. Т. И. Борисова и М. А. Проскурин, Acta phys.-chim. URSS, 4, 819, 1936.
3. А. П. Карнаухов и Г. К. Боресков, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
4. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и А. Г. Филлиппова, ДАН, 92, 353, 1953.
5. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, М.—Л., т. VI, стр. 404, 1949.
6. Б. В. Эршлер, Г. В. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 1065, 1937.
7. А. Д. Обручева, Журн. физ. химии, 26, 1448, 1952.
8. Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн, ДАН, 81, 1093, 1951.
9. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филлиппова и Г. Н. Гурьянова, ДАН, 94, 713, 1954.
10. М. И. Темкин и Н. В. Кулькова, ДАН, 105, 1021, 1955.
11. О. В. Крылов и С. З. Рогинский, ДАН, 88, 293, 91, 1353, 1953.
12. В. С. Чесалова и Г. К. Боресков, ДАН, 85, 377, 1952.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ С УЧЕТОМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

Л. В. Гурвич и В. В. Коробов

Как известно, термодинамические функции газов могут быть вычислены через величину, называемую суммой по состояниям, и производные этой величины по температуре. Для одного моля гипотетического двухатомного газа, обладающего свойствами идеального газа, при давлении в 1 *атм*, уравнения для расчета основных термодинамических функций имеют следующий вид*:

$$\Phi_T^* = -\frac{Z^0 - H_0^*}{T} = R \ln Q_{\text{вн}} + 1{,}5\, R \ln M - 7{,}282 + 2{,}5\, R \ln T; \quad (1)$$

$$H_T^* - H_0^* = \frac{RT^2}{Q_{\text{вн}}} \frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T} + 2{,}5\, RT; \quad (2)$$

$$S_T^* = \Phi_T^* + \frac{H_T^* - H_0^*}{T}, \quad (3)$$

где $Q_{\text{вн}}$ — сумма по состояниям внутримолекулярных степеней свободы; M — молекулярный вес газа по химической шкале; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Сумма по состояниям внутримолекулярных степеней свободы двухатомной молекулы, связанных с вращательной, колебательной и электронной энергией, может быть записана следующим образом:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{i=x} p_i \exp\{-(hc/kT)\nu_{00}^i\} \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} \exp\{-(hc/kT)\, G_0^i(v)\} \times$$

$$\times \sum_{j=0}^{j_{\text{макс}}} p_j \exp\{-(hc/kT)\, F_v^i(j)\}, \quad (4)$$

где ν_{00}^i — энергия перехода в i-ое электронное состояние молекулы ($i = X, A, B, \ldots$) из ее основного (X) состояния; $G_0^i(v)$ и $F_v^i(j)$ — выражения, описывающие колебательную и вращательную энергию молекулы как функции соответствующих квантовых чисел; p_i и p_j — статистические веса электронных и вращательных состояний; $hc/k = c_2 = 1{,}4387$ *см·град* — вторая постоянная Планка.

Для удобства дальнейших выкладок введем следующие определения. Уравнение (4) может быть преобразовано

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i p_i Q_{\text{в. к. э.}}^i = \sum_i p_i \exp\{-(hc/kT)\nu_{00}^i\}\, Q_{\text{вр. кол.}} \quad (5)$$

---

* В приведенных уравнениях не учитывается составляющая, связанная со спинами ядер атомов, образующих молекулу.

где

$$Q^i_{\text{вр. кол.}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} \exp\{-(hc/kT)\,G^i_0(v)\} \sum_{j=0}^{j_{\text{макс}}} p_j \exp\{-(hc/kT)\,F^i_v(j)\}$$

— вращательно-колебательная составляющая суммы по состояниям данного электронного состояния, а

$$Q^i_{\text{в. к. э}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} \exp\{-(hc/kT)\,[\nu^i_{00} + G^i_0(v)]\} \times$$
$$\times \sum_{j=0}^{j_{\text{макс}}} p_j \exp\{-(hc/kT)\,F^i_v(j)\} \qquad (6)$$

— вращательно-колебательно-электронная составляющая суммы по состояниям.

Суммирование в уравнениях (4), (5) или (6) проводится по всем значениям v и j до достижения максимальных значений $v_{\text{макс}}$ и $j_{\text{макс}}$, определяемых из условия

$$G^i_0(v) + F^i_v(f) \leqslant D^i_0,$$

где D^i_0 — энергия диссоциации молекул газа в i-ом электронном состоянии.

В тех случаях, когда энергия диссоциации велика, или если термодинамические функции вычисляются для низких температур, суммирование может быть закончено при таких значениях v и j, для которых $G^i_0(v) + F^i(j) \ll D^i_0$, при условии, что вклад последующих уровней пренебрежимо мал по сравнению с величиной суммы по состояниям.

Наиболее трудоемкой частью работы при вычислении суммы по состояниям по уравнениям (4), (5) и (6) является суммирование по значениям вращательного квантового числа j.

Рядом авторов [1—3] были предложены методы замены суммирования по вращательному квантовому числу в уравнении (4) интегрированием. При этом верхний предел интегрирования принимается равным бесконечности, что позволяет получить следующее простое выражение:

$$Q^i_{\text{в. к. э.}} = \sum_{v=0} \exp\left\{-\frac{hc}{kT}\,[\nu^i_{00} + G^i_0(v)]\right\} \times$$
$$\times \left[\frac{kT}{hcB^i_v} + \frac{1}{3} - \left(\frac{kT}{hcB^i_v}\right)^2 \frac{2\,D^i_v}{B^i_v} + \left(\frac{kT}{hcB^i_v}\right)^3 \frac{12\,(D^i_v)^2 + 3\,H^i_v}{(B^i_v)^2} + \ldots\right]. \qquad (7)$$

Здесь B^i_v, D^i_v и H^i_v — коэффициенты ряда, который описывает вращательную энергию двухатомных молекул, $F^i_v(j)$. Дальнейшие упрощения могут быть сделаны, если разложить в ряд по степеням v значение $1/B$ [6]

$$\frac{1}{B_v} = \frac{1}{B_0}\left[1 + \frac{\alpha}{B_0}v + \left(\frac{\alpha}{B_0}\right)^2 v^2 + \ldots\right].$$

В этом случае сумма по состояниям и ее производная по температуре могут быть представлены следующими выражениями:

$$Q^i_{\text{в к. э.}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} \text{epx}\left\{-\frac{hc}{kT}\,[\nu^i_{00} + G^i_0(v)]\right\}(A_i + B_i v + C_i v^2); \qquad (8)$$

$$T\frac{\partial Q^i_{\text{в. к. э}}}{\partial T}=\sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}}\exp\left\{-\frac{hc}{kT}[\nu^i_{00}+G^i_0(v)]\right\}\times$$

$$\times\left\{\frac{hc}{kt}[\nu^i_{00}+G^i_0(v)](A_i+B_iv+C_iv^2)+A'_i+B'_iv+C'_iv\right\},\qquad(9)$$

где

$$A=aT+bT^2+cT^3;\ B=alT+b(3l+\gamma)T^2;\ \ C=al^2T+b(6l^2+3l\gamma)T^2;$$

$$A'=aT+2bT^2+3cT^3;\ \ B'=alT+2b(3l+\gamma)T^2;C'=al^2T+b(6l^2+$$
$$+3l\gamma)T^2,$$

величины a, b, c, l и γ — функции постоянных B_0, D_0, H_0, α и β, входящих в уравнение для вращательной энергии двухатомных молекул.

Однако, даже при использовании этих выражений, для вычисления термодинамических функций двухатомных газов необходима значительная работа, связанная с суммированием по значениям колебательного квантового числа v. В литературе описан ряд методов [3—5], позволяющих устранить суммирование по колебательным квантовым числам, если молекулы рассматриваемого газа распределяются по уровням энергии только одного (основного) электронного состояния. Эти методы, в предложенном виде, не позволяют учитывать распределение молекул газа по уровням энергии нескольких электронных состояний. Поэтому соответствующие расчеты обычно выполнялись [6] по уравнениям, аналогичным (8) и (9).

Однако вычисления могут быть значительно упрощены, если воспользоваться табличным методом, предложенным Гордоном и Барнес [4] для вычисления составляющих суммы по состояниям и ее производной для отдельных электронных состояний. В этом методе, если молекулы газа распределены по уровням энергии только основного электронного состояния, значения $\ln Q_{\text{вр. кол.}}$ и $(T/Q_{\text{вр. кол.}})\times(\partial Q_{\text{вр. кол.}}/\partial T)$ могут быть вычислены при помощи соотношений:

$$\ln Q_{\text{вр. кол.}}=\ln Q_{\text{кол.}}+q_0+\beta_1\bar{v}+\beta_2\overline{v^2}+d_0+\frac{5}{2}d_0^2+f_0+\frac{1}{3q_0};\qquad(10)$$

$$\ln Q_{\text{вр. кол.}}+\frac{T}{Q_{\text{вр. кол.}}}\frac{\partial Q_{\text{вр. кол.}}}{\partial T}=\frac{S_{\text{кол}}}{R}+q_0+1+\beta_1\bar{s}+$$
$$+\beta_2\overline{s^2}+2d_0+\frac{15}{2}d_0^2+3f_0.\qquad(11)$$

Здесь значения q_0, β_1, β_2, d_0, f_0 являются простыми функциями постоянных B_0, α, D_0 и H_0, т. е. коэффициентов ряда, которым может быть представлена вращательная энергия $F_v(j)$, молекул рассматриваемого газа, и температуры T, для которой выполняется расчет, а значения $\ln Q_{\text{кол.}}$; $S^0_{\text{кол.}}/R$; $\bar{v}$; $\overline{v^2}$; $\bar{s}$ и $\overline{s^2}$ вычисляются как функции частоты нормального колебания ω_e, и постоянной ангармоничности $\omega_e x_e$, а также температуры газа T, по таблицам, составленным Гордоном и Барнес [4]. Если воспользоваться уравнениями (10) и (11), можно получить простой метод вычисления значений $Q_{\text{в. к. э}}$ и $T\partial Q_{\text{в.к.э}}/\partial T$, а также суммы по состояниям внутримолекулярных степеней свободы и ее производных. Положим

$$\ln Q^i_{\text{вр. кол.}}=M_i\ \text{и}\ \ln Q^i_{\text{вр. кол.}}+\frac{T}{Q^i_{\text{вр.кол.}}}\frac{\partial Q^i_{\text{вр.кол.}}}{\partial T}=N_i.\qquad(12)$$

огда

$$Q^i_{\text{вр. кол.}} = e^{M_i}; \tag{13}$$

$$T\frac{\partial Q^i_{\text{вр. кол.}}}{\partial T} = (N_i - M_i)\, e^{M_i}, \tag{14}$$

е $Q_{\text{вр. кол.}}$ — сумма по состояниям колебательной и вращательной энергии.

Если молекулы рассматриваемого газа распределяются по уровням ергии нескольких электронных состояний, применяя уравнения (12) и 3), получаем

$$Q^i_{\text{в. к. э}} = \exp\left\{M_i - \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right\}; \tag{15}$$

$$T\frac{\partial Q^i_{\text{в. к. э}}}{\partial T} = \left[N_i - M_i + \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right]\exp\left\{M_i - \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right\}; \tag{16}$$

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i p_i \exp\left\{M_i - \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right\}; \tag{17}$$

$$\frac{T}{Q_{\text{вн}}}\,\frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T} = \frac{\sum p_i\left(N_i - M_i + \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right)\exp\left\{M_i - \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right\}}{\sum\limits_i p_i \exp\left\{M_i - \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right\}}. \tag{18}$$

Здесь M_i и N_i вычисляются по уравнениям (12) и (13) на основании ащательных и колебательных постоянных молекул в i-ом электронном стоянии. В случае мультиплетных электронных состояний значения N_i M_i могут быть вычислены при помощи соотношений, полученных в ботах [7,8], вместо уравнений (10) и (12).

Применение уравнений (17) и (18) позволяет резко сократить количе- во вычислительной работы по сравнению с расчетами по уравнениям и (9). Если число молекул газа, находящихся в возбужденных электрон- х состояниях, незначительно, соответствующие расчеты могут быть полнены по еще более простым формулам.

Так, Гордон и Барнес [4] предложили считать в этом случае колеба- льную и вращательную энергию молекул в различных электронных стояниях одинаковой. Тогда $Q^i_{\text{в. к. э}} = Q^x_{\text{вр. кол.}} \exp\{-(hc/kT)\,\nu^i_{00}\}$, где р. кол. — сумма по состояниям вращательной и колебательной энергии новного электронного состояния. Значение логарифма суммы по состоя- ям внутримолекулярных степеней свободы и его производной могут ть вычислены в этом случае при помощи простых выражений:

$$\ln Q_{\text{вн}} = \ln \sum_i p_i Q^i_{\text{в. к. э}} = \ln p_x Q^x_{\text{вр. кол.}} + \ln(1+\delta); \tag{19}$$

$$\frac{T}{Q_{\text{вн}}}\,\frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T} = \frac{T}{Q^x_{\text{вр. кол.}}}\,\frac{\partial Q^x_{\text{вр. кол.}}}{\partial T} + \frac{T}{1+\delta}\,\frac{\partial \delta}{\partial T}, \tag{20}$$

е

$$\delta = \sum_{i=A,B,\ldots} \frac{p_i}{p_x}\, e^{-(hc/kT)\nu^i_{00}}.$$

Уравнения (19) и (20) могут быть уточнены, если учесть различие стот нормальных колебаний ω_0 и вращательных постоянных B_0 в раз- чных электронных состояниях, но предположить, что в возбужденных ектронных состояниях молекулы газа могут рассматриваться как удов- етворяющие модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора.

В этом случае

$$Q^i_{\text{в. к. э}} = \frac{kT}{hcB^i_0} \frac{1}{1-z_i} \exp\{-(hc/kT)\,\nu^i_{00}\}, \tag{21}$$

где

$$z_i = \exp\{-(hc/kT)\,\omega^i_0\},$$

и логарифм суммы по состояниям и его производная по температуре могут быть вычислены по уравнениям:

$$\ln Q_{\text{вн}} = \ln p_x Q^x_{\text{вр. кол.}} + \ln(1+\Delta); \tag{22}$$

где

$$\Delta = \sum_{i=A,B,\ldots} \frac{p_i\,(1-z_x)\,B^x_0}{p_x\,(1-z_i)\,B^i_0} \exp\{-(hc/kT)\,\nu^i_{00}\},$$

$$\frac{T}{Q_{\text{вн}}} \frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T} = \frac{T}{Q^x_{\text{вр.кол.}}} \frac{\partial Q^x_{\text{вр. кол}}}{\partial T} + \frac{1}{1+\Delta} \times$$

$$\times \left\{ \sum \left[\frac{(H^0_T - H^0_0)^i_{\text{кол.}}}{RT} - \frac{(H^0_T - H^0_0)^x_{\text{кол.}}}{RT} + \frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00} \right] \times \right.$$

$$\left. \times \frac{p_i\,(1-z_x)\,B^x_0}{p_x\,(1-z_i)\,B^i_0} \exp[-(hc/kT)\,\nu^i_{00}] \right\}, \tag{23}$$

а значения $\frac{(H^0_T - H^0_0)^i_{\text{кол}}}{RT} = T\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{1}{1-z_i}$ находятся по таблицам гармонического осциллятора.

Уравнения (22) и (23), так же как и уравнения (19) и (20), позволяют учитывать существование молекул газа в возбужденных электронных состояниях в виде поправок к составляющим суммы по состояниям и ее производной, связанным с основным электронным состоянием. Это позволяет вычислять значения Φ^*_T и S^0_T по любому из известных методов [1,3—6], в соответствии с необходимой точностью расчета и достоверностью имеющихся спектроскопических постоянных.

Располагая несколькими методами для вычисления термодинамических свойств газов, молекулы которых распределяются по уровням энергии нескольких электронных состояний, рассмотрим условия, в которых применение каждого из методов наиболее целесообразно.

Величина $Q^i_{\text{в. к. э.}}$, вносимая каждым электронным состоянием в сумму по состояниям $Q_{\text{вн}}$, зависит прежде всего от величины экспоненциала $\exp\left\{-\frac{hc}{kT}\,\nu^i_{00}\right\}$. В первом приближении можно считать, что необходимая степень точности расчета значений $Q^i_{\text{в. к. э}}$ определяется величиной отношения ν^i_{00}/T.

Выполненные нами расчеты показали, что если составляющие Φ^*-потенциала и энтропии, связанные с возбужденными электронными состояниями, должны вычисляться с точностью до 0,001—0,002 *кал/моль град.* при расчете термодинамических функций могут не учитываться все электронные состояния, для которых $\nu^i_{00}/T \geqslant 8{,}0$. Если $8{,}0 > \nu^i_{00}/T \geqslant 4{,}5$ составляющие возбужденных состояний могут быть вычислены с этой точностью по уравнениям (19) и (20), а при значениях $\nu^i_{00}/T \geqslant 3{,}5$ по уравнениям (22) и (23). Предложенный нами метод вычисления значений $Q^i_{\text{в. к. э}}$ и $T\frac{\partial}{\partial T}Q^i_{\text{в. к. э}}$ по уравнениям (15) и (16) позволяет вычислять их практически с той же точностью, как и метод непосредственного сумми-

рования по уровням колебательной энергии для всех значений $\nu_{00}^{i}/T \geqslant 0{,}8$. В настоящее время у двухатомных молекул неизвестны электронные состояния с энергиями возбуждения ниже 5000 $см^{-1}$ (исключениями являются MgO, TiO и ZrO). Поэтому уравнения (17) и (18) позволяют достаточно точно учитывать распределение молекул двухатомного газа по уровням энергии нескольких электронных состояний при вычислении термодинамических функций для любых, интересующих физико-химика температур.

Очевидно, что если молекулы газа имеют несколько электронных состояний, при расчете термодинамических функций могут применяться различные методы, причем следует выбирать более простые и приближенные из них по мере того, как увеличивается величина ν_{00}^{i}/T, и независимо от того, какой метод применен для вычисления составляющих суммы по состояниям, связанных с другими электронными уровнями.

Для сравнения результатов расчетов термодинамических функций двухатомных газов по различным рассмотренным выше методам мы провели расчет функций молекулярного кислорода без применения непосредственного суммирования по уровням колебательной энергии. Расчет был выполнен для 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000° К.

Найденные таким образом значения были сопоставлены с результатами расчета Вулли [6], применявшего непосредственное суммирование по колебательным уровням энергии каждого электронного состояния. В расчете учитывались четыре возбужденных электронных состояния кислорода:

$$A^1\Delta\ (\nu_{00}^{A} = 7883{,}5\ см^{-1}); \qquad B^1\sum\ (\nu_{00}^{B} = 13122\ см^{-1});$$

$$C^3\sum\ (\nu_{00}^{C} = 35776\ см^{-1}); \qquad D^3\sum\ (\nu_{00}^{D} = 49359\ см^{-1}).$$

При всех температурах, для которых был выполнен расчет $\nu_{00}^{C}/T > 4{,}5$ и $\nu_{00}^{D}/T > 4{,}5$, поэтому составляющие этих состояний вычислялись по уравнениям (19) и (20). $\nu_{00}^{A}/T > 3{,}5$ при $T = 1000$ и 2000° К, а $\nu_{00}^{B}/T > 3{,}5$ при $T = 1000, 2000$ и 3000° К. Поэтому при этих температурах составляющие $A^1\Delta$ и $B^1\Sigma$ состояний вычислялись по уравнениям (22) и (23). Значения $Q^{A}_{в.\,к.\,э.}$ и $T\frac{\partial}{\partial T}Q^{A}_{в.\,к.\,э.}$ при $T = 3000$, 4000 и 5000° К и значения $Q^{B}_{в.\,к.\,э.}$ и $T\frac{\partial}{\partial T}Q^{B}_{в.\,к.\,э.}$ при $T = 4000$ и 5000° К были вычислены по уравнениям (15) и (16). Для того, чтобы избежать расхождения из-за различия методов расчета составляющих основного $X^3\Sigma$ состояния молекулы O_2, значения $Q^{x}_{вр.\,кол.}$ и $T\frac{\partial}{\partial T}Q^{x}_{вр.\,кол.}$ были взяты из статьи Вулли [6].

Вычисленные таким образом значения Φ_T^*-потенциала и энтропии приведены в таблице вместе с результатами расчета Вулли [6], выполненного непосредственным суммированием по уровням колебательной энергии.

	Φ^*, *кал/моль град*			S°, *кал/моль град*		
T, °T	Вычислено по [6]	Вычислено авторами	Δ	Вычислено по (6)	Вычислено авторами	Δ
1000	50,697	50,697	0,000	58,199	58,198	—0,001
2000	56,106	56,106	0,000	64,217	64,217	0,000
3000	59,473	59,473	0,000	67,980	67,979	—0,001
4000	61,965	61,964	—0,001	70,783	70,784	0,001
5000	63,960	63,960	0,000	73,026	73,028	0,002

Как видно из таблицы, вычисленные нами по более простым методам значения термодинамических функций кислорода практически совпадают с данными Вулли.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены методы вычисления сумм состояний и термодинамических величин двухатомных газов.

2. Предложены формулы для вычисления термодинамических функций двухатомных газов, молекулы которых распределяются по уровням энергии нескольких электронных состояний.

3. Предложен критерий для выбора метода учета составляющих возбужденных электронных состояний в зависимости от величины энергии возбуждения и температуры, для которой ведется расчет.

Институт горючих ископаемых
Москва

Поступила
24.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Giauque, R. Overstreet, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932
2. H. W. Wooley, Journ. Chem. Phys., 9, 470, 1941.
3. Дж. Майер, М. Геппert-Майер, Статистическая механика, ИИЛ, 1952.
4. A. R. Gordon, C. Barnes, Journ. Chem. Phys., 1, 297, 1933.
5. L. S. Kassel, Journ. Chem. Phys., 1, 576, 1933.
6. H. W. Woolley, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 40, 163, 1948.
7. Г. А. Хачкурузов, Б. И. Броунштейн, Журн. физ. химии, 30, 2412, 1956.
8. A. R. Gordon, J. Cehm. Phys., 5, 350, 1937.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИОННОЙ КОЛОННЫ

К. В. Чмутов и Н. В. Филатова

Моделирование сложных процессов имеет целью выявление новых закономерностей, возникающих при изменении параметров системы. При моделировании часто обнаруживаются явления, которые не могут быть решены существующим математическим аппаратом. Надежность и достоверность предлагаемой модели можно проверить, воспроизводя на ней количественно уже известные процессы.

Динамика процесса адсорбции представляет собой довольно сложное явление. Поглощение вещества из паровоздушной смеси обусловлено многими факторами. Сюда входят: статика адсорбции, кинетика поглощения, аэродинамические явления и т. п.

При моделировании процесса важно иметь достаточное число сходственных величин. Рассмотрим с этой точки зрения известное уравнение динамики адсорбции Н. А. Шилова:

$$\Theta = kL - \tau, \tag{1}$$

где Θ — время защитного действия слоя поглотителя (минуты); k — коэффициент защитного действия (*мин/см*); τ — потеря времени защитного действия (минуты), L — длина слоя сорбента.

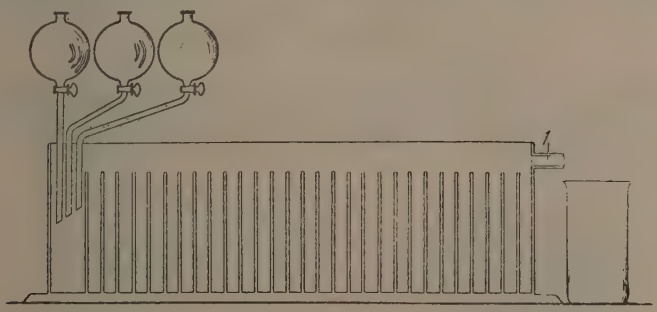


Рис. 1.

Представим себе модель, в которой последовательное заполнение адсорбционной емкости элементарных слоев моделируется последовательным заполнением емкости сосудов. Тогда времени защитного действия будет отвечать момент заполнения последнего сосуда. Так как величина τ связана с кинетикой процесса поглощения, то ей будет отвечать скорость заполнения сосуда. Значение τ (по Н. А. Шилову, «потеря времени защитного действия») определяется в нашем случае гидродинамическими факторами — размерами входных отверстий ячеек, перебросом раствора поверх ячеек, конвекционными явлениями и т. д.

Предлагаемая модель [1] представляет собою длинную, плоскую, поставленную вертикально кювету, открытую сверху и разделенную на большое число «элементарных» ячеек (рис. 1).

Ячейки последовательно, слева направо, могут заполняться жидкостью, втекающей через трубку. Выход жидкости осуществляется через трубку *1*, находящуюся справа стороны кюветы.

Входное отверстие элементарных ячеек может регулироваться (изменяться) наложением поверх них линейки, закрывающей часть сечения отверстия. Это отвечает изменению кинетики сорбции в системе.

Наибольший интерес в моделировании представляет величина k, соответствующая времени заполнения элементарной ячейки определенным количеством растворенного вещества, в выражении:

$$k = \frac{a}{vc_0}, \tag{2}$$

a является величиной, находимой из уравнения изотермы сорбции при данном значении c_0. Величина a связана с сорбируемостью газа; изменение тангенса угла наклона касательной к кривой изотермы сорбции характеризует ход этой величины. В предлагаемой модели сорбируемость газа связана с удельным весом жидкости, заполняющей ячейку. Ясно, что более тяжелая жидкость будет вытеснять из ячейки более легкую, что отвечает лэнгмюровскому уравнению совместной сорбции двух газов:

$$a_1 = \frac{z\omega_1 c_1}{1 + \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}. \tag{3}$$

Если удельный вес жидкости изменять прибавлением в нее каких-либо солей, то количество этих солей, содержащихся в растворе, заполняющем ячейку, будет пропорционально «величине сорбции». Таким образом, в модели будет осуществляться процесс, описываемый изотермой Генри.

В предлагаемой модели сорбируемость газа отображается именно удельным весом раствора. Мы выбрали взаимно смешивающиеся жидкости — водные растворы хлористого кальция — для того, чтобы моделировать диффузионные процессы, происходящие в случае реальной газовой сорбции в колонне. Таким образом, диффузионные процессы отображаются конвекционным перемешиванием и диффузией растворов. Подобное моделирование не имело бы места, если бы мы взяли несмешивающиеся жидкости типа вода — ртуть — масло.

Далее в уравнении (2) скорость газовоздушного потока v отображается скоростью потока жидкости того или иного удельного веса. В случае исследования динамики сорбции одного вещества концентрация паров его моделируется концентрацией растворенных солей в движущейся жидкости. При большой скорости потока раствора солей заполнение ячеек происходит быстрее, значение k при этом уменьшается. Наконец, чем больше значение c_0, тем быстрее, вследствие большей разности удельных весов, заполняется элементарная ячейка, тем меньше значение k.

Рассмотрим на нашей модели некоторые простейшие процессы динамического поглощения.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС

В условиях гомогенной (не зернистой) шихты и большой скорости сорбции при малой скорости паровоздушной смеси должно иметь место последовательное заполнение элементарных слоев с образованием крутого фронта сорбции. При этом все элементарные слои заполняются до своей равновесной емкости и градиентный участок фронта отсутствует.

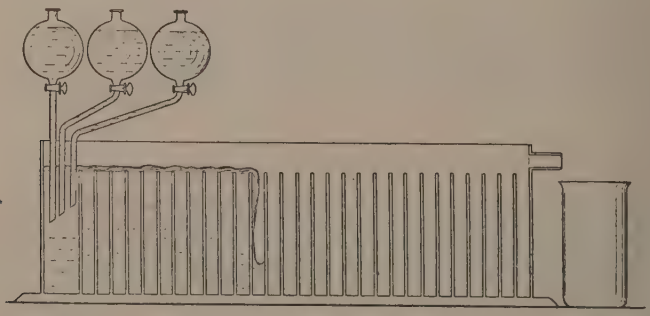


Рис. 2

Для моделирования этого случая в пустую кювету, в ее первую ячейку слева, впускается слабый поток воды. В результате этого происходит последовательное заполнение «элементарных слоев», вплоть до заполнения всей кюветы (рис. 2).

Если увеличить скорость тока жидкости, то помимо последовательного заполнения ячеек будет наблюдаться переброс потока сразу через несколько ячеек и беспорядочное их заполнение (рис. 3). Эта картина отвечает искривлению фронта сорбции, т. е реальному случаю динамической работы слоя сорбента, исследованному П. Д. Купчинским, А. М. Зайцевым и затем Л. В. Радушкевичем [2].

Первый и второй случаи образования фронта сорбции представлены графически на рис. 4 (*а* и *б*).

Очевидно, что благодаря искаженной гидродинамике процесса жидкость достигнет выходного отверстия кюветы гораздо ранее, чем будут заполнены элементарные слои, т. е. наступит преждевременный «проскок».

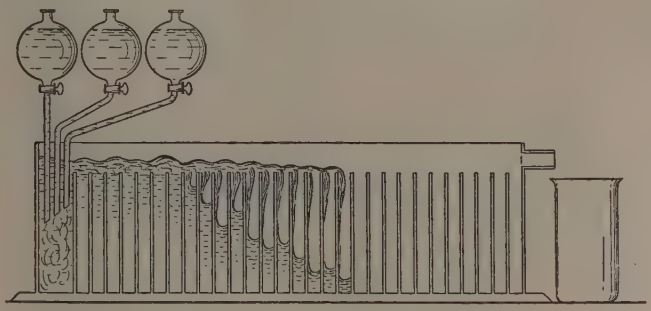


Рис. 3

Моделирование показывает, что увеличением емкости элементарных слоев нельзя обиться улучшения процесса поглощения. При прочих постоянных условиях только величение входных отверстий ячеек (т. е. улучшение кинетических свойств сорента) может привести к положительным результатам. В технике поглощения газов и аров известно, что уменьшение зерна сорбента, связанное с увеличением поверхности онтакта, увеличивает крутизну наклона градиентной части кривой, тем самым величивая значение времени защитного действия.

ВЫТЕСНЕНИЕ ОДНОГО СОРБИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ДРУГИМ

Предыдущий случай представлял собою пример необратимой сорбции, так как идкость, заполнившая ячейки, не может быть снова вытеснена воздухом. Это обеспечивает явление параллельного переноса, т. е. неизменность градиента при передвижении работающего слоя по всей длине шихты, и в данном случае не нуждается в экспериментальном подтверждении.

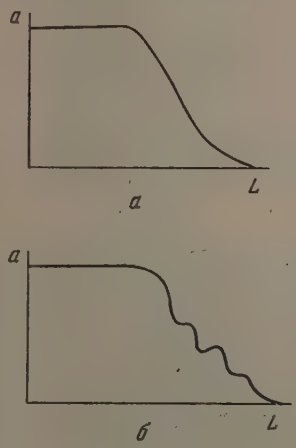


Рис. 4

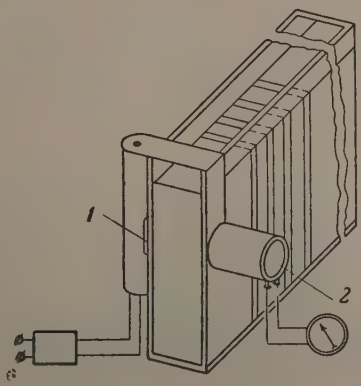


Рис. 5

Для моделирования обратимой сорбции вся кювета предварительно заполняется водой. Роль сорбируемых веществ играют растворы хлористого кальция различных весовых весов (10, 30 и 50%).

Для исследования количественного распределения вещества вдоль кюветы была принята следующая методика эксперимента. Все исследуемые растворы подкрашивались до одинаковой интенсивности окраски красителем, не коагулирующим в концентрированных солевых растворах. После того или иного установившегося распре-

деления ток жидкости останавливался, растворы перемешивались в каждой отдельно ячейке для выравнивания концентрации в ней и колориметрировались при помощ специального фотоколориметра. Последний представлял собою П-образную скобу надевающуюся на кювету (рис. 5). На одной ветви скобы помещалась лампа накали вания *1*, питаемая через трансформатор и стабилизатор напряжения. На другой ветв был укреплен селеновый фотоэлемент *2*. Источник света и фотоэлемент были снаб жены коллиматорными щелями. Отсчеты освещенности производились по шкале галь ванометра. Ввиду того что плексигласовые стенки кюветы могли быть неравномер ными по толщине, все ячейки были предварительно прокалибрированы при наполне пии их водой. Повторимость отдельных экспериментов лежала в пределах точност 5—7%.

Нужно отметить, что предложенная система представляет собой случай сорбци с гистерезисом при десорбции, так как десорбция осуществляется чистой водой. В ячей

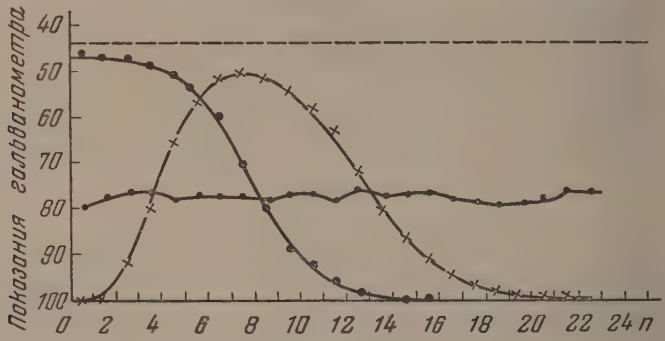


Рис. 6

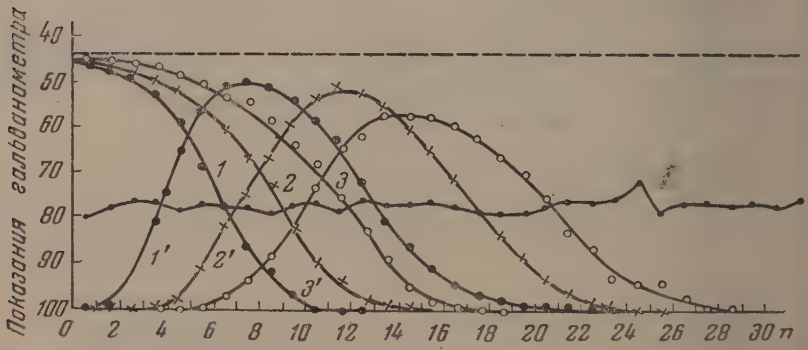


Рис. 7

ках находится раствор большего удельного веса, нежели вода, и последняя, протекая поверх ячеек, только с трудом может вымывать из них солевой раствор. Это отображает стерические препятствия при десорбции, и поэтому нельзя ожидать в дальнейшем параллельного переноса при отработке слоя сорбента.

Моделирование вытеснения одного сорбированного вещества другим производилось следующим образом. В левую ячейку кюветы, заполненную водой, впускался раствор красителя в 10%-ном растворе хлористого кальция. При скорости тока раствора 25 *мл/мин* через 30 мин. образовывался работающий слой (рис. 6).

После этого в кювету вводился при той же скорости бесцветный 20%-ный раствор хлористого кальция. Процесс вытеснения велся до того момента, когда окраска доходила до конца кюветы. Во всех случаях количество сорбированного в слое вещества определялось выражением

$$A = \int_{L_1}^{L_2} \frac{da}{dL}\, dL,$$

причем по всей длине слоя величина A остается постоянной при условии $L_2 < L$. Фотометрирование и последующее планиметрирование колоколообразной кривой пока-

зывают, что количество вещества в первоначально образованном слое и в вытесненной зоне приблизительно одинаково, что еще раз подтверждает правильность выбранной модели.

Более детальное исследование вытеснения представлено на рис. 7, где кривыми *1*, *2* и *3* показан фронт вытесняющего вещества, зафиксированный через 17, 34 и 47 мин., а кривыми *1'*, *2'* и *3'* — конфигурация расширяющихся зон вытесняемого вещества. Так же как и в предыдущем случае, планиметрирование площадей кривых дает приблизительно одинаковые значения. Необходимо отметить, что максимум на кривых вытесняемого вещества приблизительно совпадает с минимальным значением «сорбции» на кривых вытесняющего вещества, что имеет совершенно определенный физический смысл.

Эта картина особенно хорошо передает работу слоя отравляемого катализатора. Активная зона слоя катализатора вытесняется сорбционным слоем каталитического яда, и время каталитического действия слоя в некоторых случаях будет определяться временем защитного действия слоя по отравляющему компоненту, несмотря на то, что активная зона распространяется впереди сорбционного слоя. Проскок каталитического яда будет первым в том случае, если в разогретой каталитической зоне величина сорбции его будет значительно снижена, что, вообще говоря, всегда имеет место при экзотермических реакциях. Понятно также, что в этих условиях всегда выгодно поддерживать температуру слоя катализатора возможно более высокой.

ЯВЛЕНИЕ РАСКЛИНИВАНИЯ ЗОН

Расклиниванием, или интеркаляцией, М. С. Цвет назвал один из способов разделения зон трудноразделяющихся веществ. В этом случае применяется третье вещество, сорбирующееся в динамических условиях хуже первого, но лучше второго. Путем введения этого третьего вещества можно раздвинуть первоначально образованные зоны. После извлечения шихты из колонны третье вещество обычно удаляется из первого и второго слоев химическими приемами.

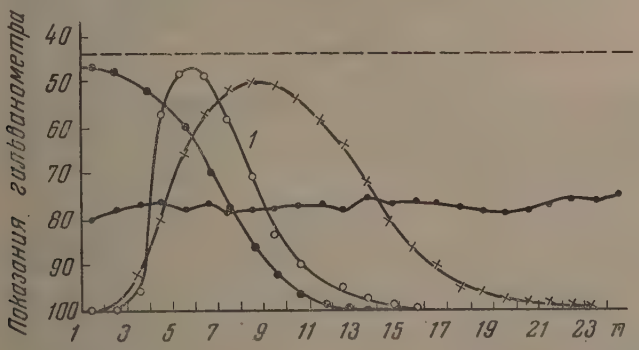


Рис. 8

На рис. 8 приведены результаты моделирования способа интеркаляции. В кювету вводился бесцветный 10%-ный раствор хлористого кальция и вытеснялся по предыдущей методике 30%-ным раствором. Затем в первую ячейку был введен с той же скоростью (25 *мл/мин*) 20%-ный окрашенный раствор. Полученный градиент фотометрировался (кривая *1*).

В данном опыте еще не получено полного разделения веществ, но показано, что и этот довольно сложный случай доступен моделированию на предложенном нами приборе. Максимум концентрации третьего вещества лежит в области наименьшего значения совместной сорбции двух первых веществ, что было показано экспериментальными и расчетными данными Е. Н. Гапона с сотрудниками [3] для случая ионного обмена.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ДВУХ ВЕЩЕСТВ

Разумеется, на предложенной модели нельзя получить разделения смеси двух взаимно растворимых жидкостей — растворов хлористого кальция. Подобная сепарация была бы осуществима для эмульсий масло — ртуть — вода и, вообще, для несмешивающихся жидкостей. Однако в последнем случае совершенно отсутствовало бы конвекционное перемешивание, которое мы считаем основным достоинством нашей модели, и градиент мог бы образовываться только за счет гравитационных сил.

Все же мы сделали попытку ввести в первую ячейку кюветы «смесь» растворов, вернее одновременно две струи 10 %- и 30 %-ных растворов Результаты опыта представлены на рис. 9 и интерпретируют случай сорбции двух почти независимо адсорбирующихся веществ. Наблюдается лишь слабое подавление сорбции первого вещества в левой части графика и вытеснение фронта адсорбции далеко вперед.

Мы полагаем, что вышеприведенных примеров достаточно для оценки свойств предложенной модели. Применяя колориметрирование окрашенных растворов, вводимых в нужной последовательности, или применяя растворы, содержащие вещества, окрашивающиеся только от специфических индикаторов, можно, как нам кажется, полуколичественно решать достаточно сложные задачи динамики совместной сорбции двух или нескольких веществ в тех случаях, когда использование математического аппарата вызывает затруднения. Можно исследовать изменение конфигурации зон при продвижении их вдоль колонны, характер изменения фронта сорбции при изменяю-

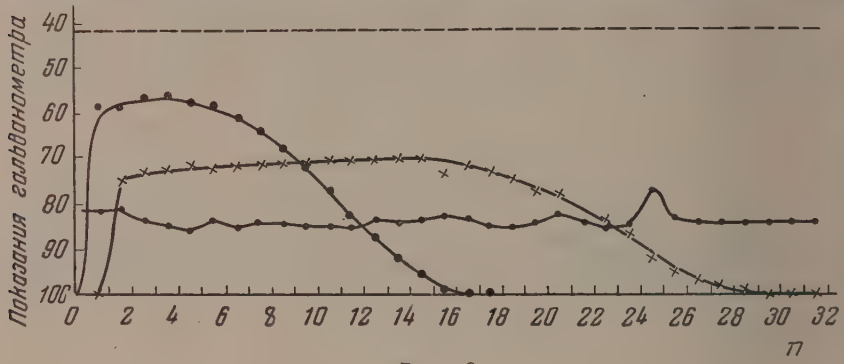


Рис. 9

щейся по какому-либо закону входной концентрации, исследовать случаи фронтального и элюентного анализа, отбирая и колориметрируя фракции жидкости, вытекающей из кюветы, и т. п. Основные трудности будут заключаться в более или менее удачном подборе сходственных величин при введении в установку «программы» предполагаемого исследования.

ВЫВОДЫ

1. Предложена гидродинамическая модель сорбционной колонны, включающая достаточное число сходственных величин.

2. На модели показаны основные случаи образования молекулярных хроматограмм — образование фронта при разных кинетических и аэродинамических условиях, вытеснение одного вещества другим, расклинивание зон адсорбции третьим веществом и разделение «смеси» веществ.

3. Высказано предположение о возможности полуколичественного моделирования других, более сложных случаев динамической адсорбции нескольких веществ.

Поступила
14.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чмутов и Н. В. Филатова, Природа, № 10, 95, 1954.
2. Л. В. Радушкевич, ДАН, 57, 471, 1947.
3. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон и Е. С. Жупахина, Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 5.

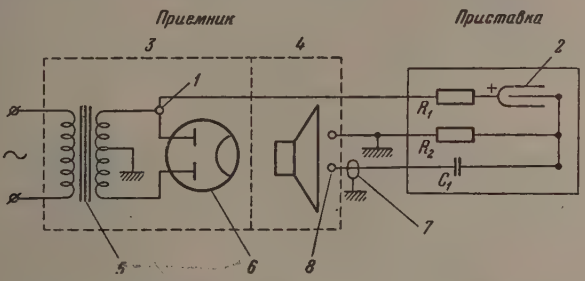
ПРОСТОЙ ИНДИКАТОР РАДИОАКТИВНОСТИ

Л. Я. Давидчук и К. В. Чмутов

При лабораторных работах с радиоактивными препаратами необходимо иметь простой индикатор радиоактивной загрязненности рабочего места или одежды β-, γ-активными веществами.

Во многих случаях для обнаружения радиоактивных загрязнений можно обойтись без специальных приборов, применяя несложную по конструкции приставку к обычному радиоприемнику или другому радиотехническому аппарату, в котором имеется усилитель низкой частоты — магнитофону, телевизору и т. п.

Принципиальная схема такой приставки, содержащей всего четыре детали, приведена на рисунке.



1 — место присоединения провода от приставки к одному из анодов кенотрона приемника; *2* — счетчик типа СТС; *3* — выпрямитель; *4* — усилитель; *5* — трансформатор; *6* — кенотрон; *7* — экранировка провода; *8* — гнезда звукоснимателя; R_I — сопротивление 8 — 10 $M\Omega$; R_2 — сопротивление 0,8—1,5 $M\Omega$; C_I — конденсатор 0,01—0,1 MF 600 V

Работа схемы сводится к следующему. При положительном знаке напряжения, приложенного к участку анод — катод счетчика, и при появлении в счетчике хотя бы одного электрона, обусловленного воздействием на счетчик β-, γ- или космического излучения, в счетчике возникает вспышка газового разряда, которая вызовет на сопротивлениях нагрузки R_1 и R_2 импульс напряжения. Этот импульс (отрицательной полярности на сопротивлении R_2 относительно корпуса) через разделительный конденсатор C_1 подается на вход усилителя низкой частоты приемника(гнёзда звукоснимателя) и вызывает в динамике отчетливо слышимый щелчок).

Особенностью работы схемы является то, что питание газового счетчика осуществляется не от постоянного, а от переменного напряжения через повышающий трансформатор, напряжение на каждой половине обмотки которого обычно достигает 280—330 V (эффективных). При помощи такой приставки, используя газовый счетчик типа СТС-5 или СТС-6, можно обнаруживать загрязненность предметов в пределах от 300—500 до 300 000—500 000 распадов/*мин. см*^{2}.

Если приставка присоединяется к приемнику, не имеющему переключателя «звукосниматель-радиоприем», антенна должна быть отсоединена, так как щелчки от грозовых разрядов очень схожи с щелчками, обусловленными разрядами в газовом счетчике.

Проще всего убедиться в работоспособности собранного прибора можно, поднеся к нему часы со светящимся циферблатом.

ДИСКУССИЯ

ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ А. А. ДИБРОВЫ В ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ

А. Ф. Рихтер

А. А. Диброва [1] установил линейную зависимость между потенциалами ионизации в изоэлектронных системах и из корреляции полученных прямых сделал заключение о последовательном заполнении атомных уровней электронами и о состояниях электронов в подуровнях.

Автором предположено, что потенциал ионизации I является функцией заряда ядра Z, уменьшенного на величину экранирования S, и неэкранированного заряда катиона z, образующегося в результате отрыва электрона у отдельных членов исследуемого изоэлектронного ряда *:

$$I_Z = A(Z - S)z.$$

При этом оказалось, что только у первых 1—3 членов изоэлектронных рядов периодически появляются отклонения от линейной зависимости, но что для последующих членов линейная зависимость достаточно точна.

На основании энергетических разностей ионизационных потенциалов А. А. Диброва сделал вывод, что подуровни p-, d- и f-электронов делятся на две группы электронов, энергетически заметно отличающихся друг от друга, т. е. на две тройки, на две пятерки и даже на две семерки, включающие энергетически взаимно близкие состояния.

Указанная линейная зависимость ионизационных потенциалов для одно- и двуквантовых или K и L изоэлектронных систем изображена на рисунке, построенном на основании результатов нашего анализа.

На рисунке показаны дробные потенциалы различных рядов кроме того, на рисунке изображены чисто линейные зависимости, обусловленные устранением третьего члена уравнений $c_i x^{-1}$ (или дробные арифметические потенциалы).

На рисунке также изображен ряд дробных потенциалов в ряду $i = 54$, вычисленных без свободного члена, равного 8,27 в масштабе 1 : 2, и дальше, отдельно, первые пять членов этого ряда в масштабе 1 : 10.

Нашей целью является объяснение наблюденных закономерностей так же, как и описанных ранее Прайсом, Тигеном и Волшем [2 , 3], на основании установленной нами в 1945 г. зависимости, по которой «величины потенциалов ионизации I в изоэлектронных рядах i выражаются рядом уравнений второй степени общей формулы:

$$I_i = a_i x^2 + b_i x + c_i, \tag{2}$$

где a_i, b_i, c_i — соответственно вторичная квантовая постоянная, вторичная постоянная ряда и поправочная постоянная соответствующего изоэлектронного ряда [4—7]; x определяет последовательность члена в изоэлектронном ряду, а также указывает, сколько зарядов содержит образовавшийся катион. Из сопоставления с зависимостью А. А. Дибровы следует, что величины x, i, Z связаны соотношением:

$$x + i = Z + l, \tag{3}$$

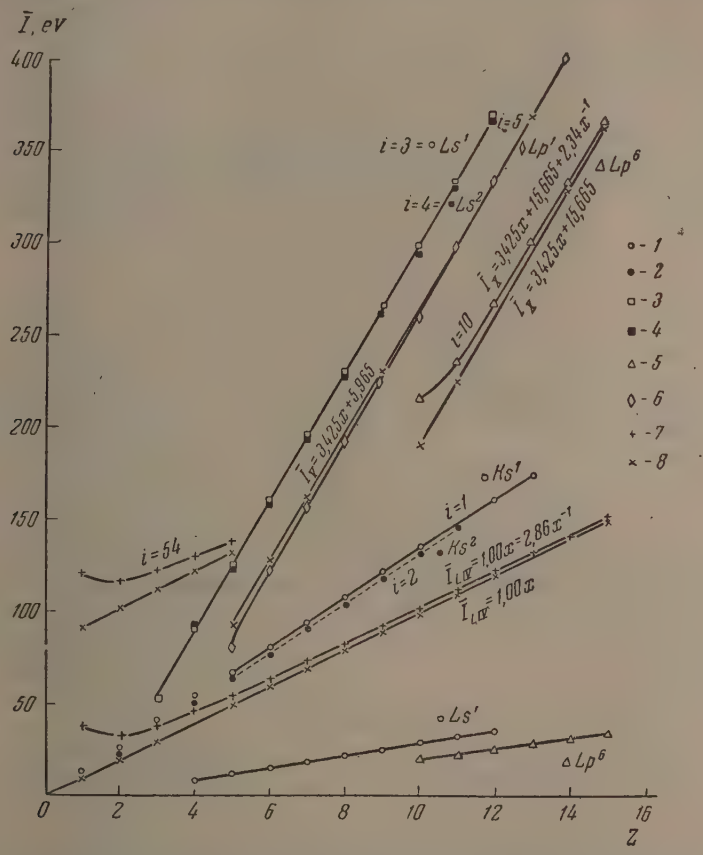
и что заряд катионов z соответствует, очевидно, нашему x. Таким образом, соотношение А. А. Дибровы можно выразить при помощи нашего уравнения следующим образом:

$$\frac{I_i}{x} = \overline{I}_i = a_i x + b_i + c_i x^{-1}. \tag{4}$$

---

* Величины I_z, обозначаемые в работе А. А. Дибровы, как $\overline{I}_z$, и названные средними потенциалами ионизации, в связи с примечанием Редакции к статье А. А. Дибровы будут называться дробными потенциалами.

Из (4) следует, что величина потенциала ионизации будет определяться соотношением обоих линейных членов $a_i x$ и $c_i x^{-1}$, что и будет показано ниже. Если величина c_i мала, что часто имеет место, то ею можно пренебречь и тогда, когда значение x мало. Исключив c_i из уравнения (2), получим так называемые арифметические потенциалы $I_{ар}$ или $I_{i(ар)}$. Таким же способом, исходя из уравнения (4), по-



Зависимость дробных потенциалов от x (величины заряда иона), $Z = x + i - 1$. *1* — дробные потенциалы Ks^1-ряда (линия проведена, начиная с ($Z = 5$); *2* — дробные потенциалы Ks^2 — ряда (линия также проведена, начиная с ($Z = 5$); *3*, *4* — дробные потенциалы Ls^1-ряда и *5* — те же потенциалы Lp^6-ряда. У всех приведенных четырех линий масштаб 1 : 1; *6* — дробные потенциалы ионизации ряда Lp^1. Эти Lp-ряды, так же как и Ls^1- и Ls^2-ряды, приведены в масштабе 1 : 10. Величина абсциссы у Ks-, Ls-и Lp-рядов изображает порядковый номер Z.*7* — величины, вычисленные из уравнения с тремя членами, $\bar{I}_{\overline{LIV}}$, $a_r = 1{,}00x + 8{,}27$. *8* — величины, вычисленные из уравнения без третьего члена, равного $2.86\ x^{-1}$. Надо подчеркнуть, что у этого 54-изоэлектронного ряда величина абсциссы обозначает не порядковое число (Z), а заряд образовавшегося катиона (z).

чим арифметические дробные $\bar{I}_{ар}$ потенциалы, зависимость которых от Z определяется выражением:

$$\bar{I}_{ар} = a_i x + b_i = a_i\,(Z + 1 - i) + b_i. \qquad (5)$$

Зависимость (5), очевидно, линейна; угловой коэффициент прямой определяется вторичной квантовой постоянной a_i, а сдвиг прямой по оси ординат — вторичной постоянной b_i.

Как уже было сказано, поправочные постоянные c_i являются в большинстве случаев малыми величинами.

В двухэлектронном ряду, например, $c_{II} = 0{,}54$; в L изоэлектронных рядах ($i = 3, \ldots, 10$) a_i колеблется в пределах приблизительно от —0,6 до 0,6 за исключением $c_V = -1{,}05$ и $c_X = 2{,}32$ (Ne). Совершенно одинаково положение и в изоэлектронных рядах с высшими квантовыми числами; так, например, в M изоэлектронных рядах ($i = 11, \ldots, 18$) поправочные постоянные по абсолютной величине больше, чем 0,6, и, таким образом, составляют исключение в четырех изоэлектронных рядах: $c_{XI} = -1{,}26$; $c_{XV} = 1{,}02$; $c_{XVII} = 1{,}12$; $c_{XVIII} = 2{,}65$ (Ar). Наибольшие поправочные постоянные между s- и p-изоэлектронными рядами имеют p^6-изоэлектронные ряды, т. е. изоэлектронные ряды, начинающиеся с инертных газов; $c_{XXXVI} = 2{,}81$ (Kr), $c_{LIV} = 2{,}86$ (Xe).

Вид кривой дробных потенциалов, т. е. величина отклонения от прямой, угловой коэффициент которой определен вторичной квантовой постоянной a_i, зависит, очевидно, от величины c_i. Кривая асимптотически приближается к прямой при уменьшении $c_i x^{-1}$, что показано на рисунке для 54-электронного ряда:

$$I_{LIV} = 1{,}00x^2 + 3{,}27x + 2{,}86$$

или

$$\overline{I}_{LIV} = 1{,}00x + 8{,}27 + 2{,}86x^{-1}.$$

При сравнении изоатомных потенциалов ионизации или изоатомных дробных потенциалов достаточно подставить в уравнение коррелированных изоэлектронных рядов, вместо x, m и n ($n > m$)

$$\begin{aligned} I_m &= a_m x^2 + b_m x + c_m \text{ или } \overline{I}_m = a_m x + b_m + c_m x^{-1}; \\ I_n &= a_n x^2 + b_n x + c_n \quad \text{или } \overline{I}_n = a_n x + b_n + c_n x^{-1} \end{aligned} \tag{6}$$

числа, которые получаются из уравнения (3).

Уравнение (3) показывает, что для постоянных Z разница между числами x и $\overline{I}$ должна равняться разнице соответствующих i. Эту разницу обозначим $\hat{s}$. На основании графического представления мы назвали это число числом смещения [6]. Тогда

$$n - m = \hat{s}. \tag{7}$$

Таким образом, разность дробных потенциалов $\Delta\overline{I}$ в изоионах, т. е. ионах с одинаковым z, можно выразить следующим образом:

$$\Delta_{\hat{s}}\overline{I}_{m,n} = a_m(x + \hat{s}) + b_m + c_m(x + \hat{s})^{-1} - (a_n x + b_n + c_n x^{-1}). \tag{8}$$

При одинаковых квантовых постоянных ($a_m = a_n = a_i$) выражение (8) упрощается:

$$\Delta_{\hat{s}}\overline{I}_{m,n} = a_i\hat{s} + b_m - b_n + c_m(x + \hat{s})^{-1} - c_n x^{-1}. \tag{9}$$

Вычислим в качестве примеров разности между дробными потенциалами у изоионов одно- и двухэлектронного ряда, квантовые постоянные которых одинаковы ($s = 1$); у изоионов одно- и трехэлектронного ряда, квантовые постоянные которых разные ($\hat{s} = 2$); и затем у изоионов трехэлектронного ряда, квантовые постоянные которых одинаковы ($b_L = 3{,}425$, $\hat{s} = 1$ или 7).

На основании уравнений для избранных изоэлектронных рядов:

$$K_e^- \begin{cases} I_I = 13{,}59x^2 \\ I_{II} = 13{,}59x^2 + 10{,}34x + 0{,}54, \end{cases}$$

$$L_e^- \begin{cases} I_{III} = 3{,}425x^2 + 2{,}575x - 0{,}61, \\ I_{IV} = 3{,}425x^2 + 5{,}515x + 0{,}57, \\ I_X = 3{,}425x^2 + 15{,}665x + 2{,}34, \end{cases}$$

и соотношений (8) и (9) находим

$$\Delta_3\overline{I}_{I,II} = a_I - b_{II} - c_{II}x^{-1} = 3{,}25 - 0{,}54x^{-1};$$

$$\Delta_5\overline{I}_{III,IV} = 0{,}485 - 0{,}61(x + 1)^{-1} - 0{,}57x^{-1};$$

$$\Delta_7\overline{I}_{III,X} = 10{,}885 - 0{,}61(x + 7)^{-1} - 2{,}34x^{-1} = 10{,}885 - 2{,}34x^{-1}.$$

Можно сказать, что разности между дробными потенциалами у всех изоионов тех, изоэлектронных рядов, уравнения которых имеют одинаковые квантовые постоянные, практически постоянны, когда cx^{-1} достигает установленного предела точности и членом cx^{-1} можно пренебречь.

Если квантовые постоянные изоэлектронных рядов сравниваемых изоионов различны, тогда разность между их дробными потенциалами увеличивается с возрастанием x, а следовательно, и Z.

Например:

$$\Delta_2 I_{\mathrm{I,\ III}} = 10{,}16x + 24{,}60 + 0{,}61x^{-1}.$$

у изоионов Li^{3+} и Li^{+}_{10+} разность дробных потенциалов составляет 35,38, у Ne^{10+} и Ne^{8+}—105,96 и т. д.

Заметим еще также, что у изоионов $2p$-подуровня разности между дробными потенциалами, на основании которых А. А. Диброва сделал заключение о существовании двух групп по три состояния в группе,— заключение, противоречащее общепринятой схеме, согласно которой эта шестерка $2\ p$ делится на двойку $L\mathrm{II}(n_{21})$ и четверку L III (n_{22}), будет

$$p^1 - p^2;\ p^2 - p^3;\ p^3 - p^4;\ p^4 - p^5;\ p^5 - p^6;$$
$$\Delta \overline{I} = 1{,}12;\ 1{,}24;\ 2{,}68;\ 1{,}12;\ 1{,}25.$$

С постулированием электронной тройки мы встречаемся в атомной химии не впервые. Лессхейм и Самуэл [8] приписали трем p-электронам в атоме N симметричную конфигурацию; автор привел для поддержки этого взгляда некоторые химические наблюдения [9, 10]. Идея электронной тройки известна и из других работ. Паулинг [11] приводит доказательства существования трехэлектронной связи в парамагнитных молекулах кислорода, окиси азота и т. п; эта связь принималась во внимане также в молекуле бензола [12].

По поводу разделения десятичленной группы d-электронов на две пятерки следует заметить, что автор [7] нашел на основании данных по потенциалам ионизации [13], что в уравнениях d^1- и d^{10}-изоэлектронных рядов существуют даже разные квантовые постоянные, что свидетельствует о резкой разнице между ними.

К вопросу о d- и f-электронах мы еще вернемся. Можно не сомневаться, что линейные соотношения между дробными потенциалами могут помочь вывести уравнения для дальнейших изоэлектронных рядов, а также способствовать систематике последовательной застройки электронов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Карлов университет
Институт медицинской химии
Чехословакия, Прага

Поступила
5.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Диброва, Журн. физ. химии, **28**, 976, 1954.
2. W. C. Price, J. P. Teegan a. A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc., **A201**, 600, 1950.
3. J. P. Teegan a. A. D. Walsh, Journ. Chem. Phys., **19**, 1070, 1951.
4. A. F. Richter, Sbornik lekarsky, **47**, 177, 1945.
5. A. F. Richter, Phil. Mag. (ser. 7), **39**, 303 1948.
6. A. F. Richter, Chem. Obzor, **20**, 1, 1946.
7. A. F. Richter, «Пражский университет Московскому университету», сборник в честь юбилея 1755—1955, Прага, 1955, стр. 388.
8. H. Lessheim a. R. Samuel, Zs. Phys., **40**, 220, 1927; **32**, 614, 1927.
9. A. F. Richter, Zs. phys. Chem., **B6**, 111, 1929.
10. A. F. Richter, Phill. Mag. (ser. 7), **12**, 767, 1931.
11. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 1367, 3225, 1931.
12 R. Lukes, Organicka chemie, I., Praha, 1954.
13. Landolt-Boernstein, Zahlwerte und Funktionen aus Physik, Chemie etc., B. I, I. Teil (Atome und Ionen); G. Joos u. A. Saur, 1949.

О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ХЛОРА

О. С. Ксенжек

В связи с критикой на страницах Журнала физической химии теории поляризации С. В. Горбачева [1] следует обратить внимание на некоторые экспериментальные обоснования этой теории. Рассмотрение методики эксперимента, примененной С. В. Горбачевым и Н. П. Жуком в работе. «Влияние температуры на скорость процесса электрического выделения» [2], позволяет утверждать, что полученные авторами результаты содержат серьезную ошибку и, следовательно, отнюдь не свидетельствуют в пользу упомянутой теории.

Действительно, элементарный расчет показывает, что вблизи цилиндрического анода (проволока диаметром 0,5 *мм*), размеры которого значительно меньше размеров ячейки, электрическое поле будет иметь цилиндрическую структуру. При этом падение напряжения между анодом и расположенным на расстоянии 5 –7 *мм* от него кончиком трубки, ведущей к электроду сравнения, может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta E = \frac{Dr}{\varkappa} \ln \frac{l}{r}, \qquad (1)$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность электролита, D — плотность тока на аноде, r — радиус анодной проволоки, l — расстояние от центра проволоки до кончика электролитического ключа.

Удаление кончика электролитического ключа за пределы «зоны сгущения линий тока у электрода», как это делают авторы рассматриваемой работы, разумеется, ничего не дает, так как падение напряжения будет происходить именно в этой зоне, непосредственно прилегающей к поверхности анода. Более того, помещение кончика ключа на значительное, по сравнению с диаметром электрода, расстояние, отнюдь не уменьшая вносимой при этом ошибки, делает невозможным вполне точный учет ее величины по формуле (1), так как на таком расстоянии может заметно нарушаться цилиндрическая симметрия поля.

Из (1) следует, что высшим пределом применимости методики С. В. Горбачева и Н. П. Жука является плотность тока порядка 10^{-1} А/*см*^{2} для концентрированных и 10^{-2} — 10^{-3} А/*см*^{2} для разбавленных растворов. При повышении плотности тока сверх этих пределов ошибка за счет омического падения напряжения резко возрастает и может достичь величины порядка нескольких вольт! Работая в этой «недозволенной» области плотностей тока, авторы фактически измеряли не хлорное перенапряжение, а сумму последнего и падения напряжения в электролите между анодом и электролитическим ключом.

В этом легко убедиться, рассчитав по (1) величину ошибки при различных условиях опыта. Так, при 25° и плотности тока 0,7 А/*см*^{2} ошибка составит: в 0,1 *m* растворе NaCl — около 5,4 V (!); в 0,5 *m* растворе — 1,1 V; в 1,0 *m* — 0,6 V; в 3 *m* — 0,28 V; 5 *m* — 0,22 V. При повышении температуры, например, до 50°, ошибка уменьшается соответственно росту электропроводности электролита: в 0,1 *m* растворе — 3,5 V (!); 0,5 *m* — 0,75 V; 1,0 *m* — 0,4 V; 3 *m* — 0,18 V; 5 *m* — 0,14 V и т. д. Если учесть эти поправки, то поляризационные кривые для выделения хлора, полученные С. В. Горбачевым и Н. П. Жуком [2], теряют свой необычный вид и довольно хорошо приближаются к прямым в полулогарифмической системе координат.

Естественным следствием указанной ошибки является также полученная авторами при больших плотностях тока линейная зависимость между «перенапряжением» и плотностью тока (закон Ома) и снижение «энергии активации» до значения, соответствующего процессам электропроводности.

Интересно отметить, что поляризационные кривые, аналогичные полученным в рассматриваемой работе, наблюдались и ранее, например Б. Н. Кабановым при изучении катодной поляризации тонкой проволоки [3]. В последней работе [3] изложен также и метод расчета поправки на омическую составляющую измеряемого перенапряжения.

Таким образом, все особенности полученных С. В. Горбачевым и Н. П. Жуком [2] результатов легко объясняются без привлечения каких-либо дополнительных гипотез.

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
22.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
2. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951
3. Б. Н. Кабанов, Acta phys.-chim. URSS, 5, 193, 1936.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. В. Измайлов

В последние годы работами С. В. Горбачева с сотрудниками [1—16] и рядом других исследователей [17—19], пользующихся методом, предложенным С. В. Горбачевым, было показано на ряде объектов, что для выяснения типа катодной поляризации и изучения механизма электродного процесса весьма плодотворно исследовать зависимость силы тока от температуры. В этих исследованиях был обнаружен ряд закономерностей. Была установлена линейная зависимость плотности тока I от обратной температуры [1, 2], имеющая следующий вид:

$$\lg I = \text{const} - \frac{A_{\text{эфф}}}{2{,}303RT},$$

где I — плотность тока, $A_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации, R—универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Наклон прямых в координатах $\lg I$ от $1/T$ меняется с поляризацией. Из наклона прямых могут быть рассчитаны соответствующие значения $A_{\text{эфф}}$

$$A_{\text{эфф}} = -2{,}303R \operatorname{tg} \alpha.$$

Было показано, что в процессах, связанных с химической поляризацией, вычисленная $A_{\text{эфф}}$ имеет значительно большие величины, чем в процессах, связанных с концентрационной поляризацией [2, 4—8]. Было установлено, что величина $A_{\text{эфф}}$ в процессах, связанных с химической поляризацией, меняется с потенциалом, а в процессах, связанных с концентрационной поляризацией, не зависит от потенциала поляризации [4—8].

Величина $A_{\text{эфф}}$ для процессов, связанных с концентрационной поляризацией, где лимитирующей стадией электродного процесса является скорость диффузии ионов к электроду, должна совпадать с величиной энергии активации вязкого потока порядка 3000—4000 кал/моль.

Однако в целом ряде работ [7, 8, 11, 13, 14] наблюдалось, что вычисленная $A_{\text{эфф}}$ для случая концентрационной поляризации значительно превышает величины энергии активации вязкого потока.

Так, например, в работе [14] $A_{\text{эфф}}$ концентрационной поляризации при разряде ионов меди из 0,1 M $CuSO_4$ + 0,3 m Cs_2SO_4 при ΔE = 0,15 V соответствует примерно 6500 кал., в то время как энергия активации вязкого потока, вычисленная для данного раствора, соответствует 3300 кал., т. е. почти в два раза меньше.

С. В. Горбачевым и Р. М. Васениным [11] отмечается, что при некоторых условиях электродного процесса расхождения между $A_{\text{эфф}}$ концентрационной поляризации и величиной энергии активации вязкого течения нельзя объяснить изменением вязкости раствора. Это расхождение определяется каким-то другим фактором, природа которого пока не ясна.

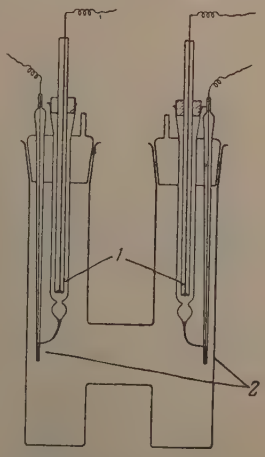


Рис. 1. Электролизер: *1* — полуэлементы; *2* —Pt-электроды

Так как предыдущие исследования [6, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 18] были проделаны с разряжающимися двухвалентными ионами металла, то представляет большой интерес проследить влияние температуры на скорость электролиза для одновалентных ионов металла.

Исследование катодных процессов производилось методом, описанным в работе [1], с некоторым изменением. В данной работе электролитическая ячейка имела Н-

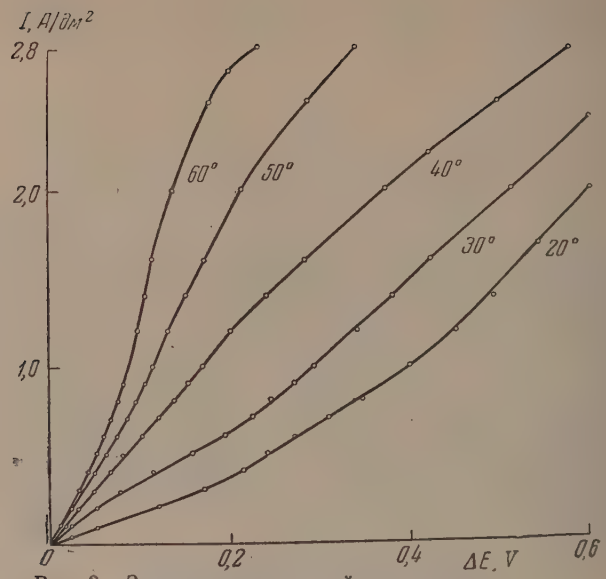


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении серебра из раствора: AgCN — 0,27 *моль/л* + NaCN — 0,88 *моль/л* + $+Na_2CO_3$ — 0,27 *моль/л*

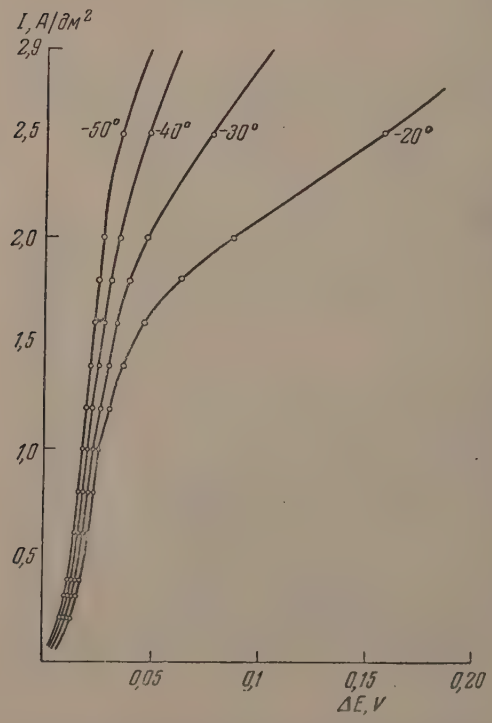


Рис. 3. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении серебра из раствора AgJ — 0,29 *моль/л* + KJ — 3,4 *моль/л*

образный вид (рис. 1). Электроды из гладкой платины поверхностью 1 $см^2$ каждый, обратные стороны которых изолировались стеклом, помещались друг против друга на расстоянии 80 *мм*.

Электродом сравнения служили в зависимости от кислотности электролита или щелочной полуэлемент $Hg/HgO + 0,1\ N NaOH$ или $Hg/Hg_2SO_4 + 0,1\ N H_2SO_4$. Эти полуэлементы были помещены в специальные стеклянные сосудики, имеющие узкие капиллярные носики в виде гебера, которые и подводились к исследуемому электроду. Так как полуэлементы находились в одинаковых температурных условиях с исследуемым электродом и не меняли своего потенциала во время электролиза, это давало возможность непосредственно вычислять потенциал поляризации с изменением плотности тока. Измерение потенциалов поляризации производили потенциометром ППТВ-1.

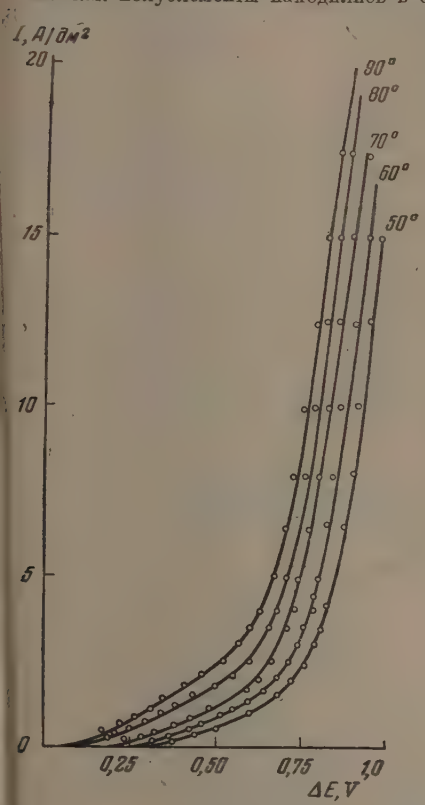


Рис. 4. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении меди из раствора: $CuCN$—1 *моль/л* + $NaCN_{общ}$ — 2,5 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*

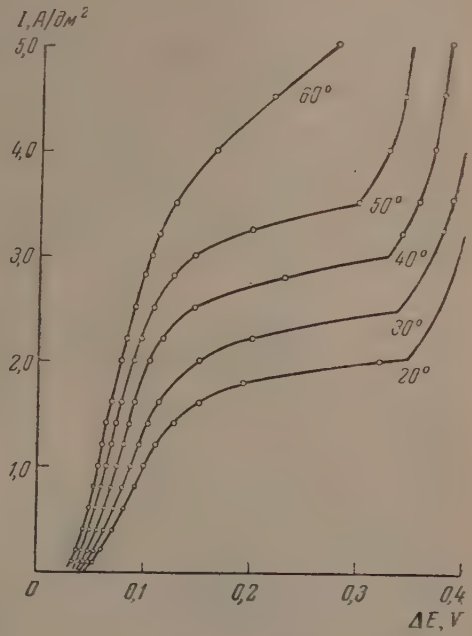


Рис. 5. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении меди из раствора: $Cu(C_2H_3O_2)_2H_2O$ — 0,24 *моль/л* + $+NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*

Для измерения вязкости растворов при различной температуре нами был использован вискозиметр с термостатирующей рубашкой и методика измерений, описание которой помещено в работе [11].

Были исследованы следующие электролиты:

$AgCN$ — 0,27 *моль / л* + $NaCN$ — 0.88 *моль / л* + Na_2CO_3 — 0,27 *моль / л* (рис. 2).

AgJ — 0,29 *моль / л* + KJ — 3,4 *моль / л* (рис. 3).

$CuCN$ — 1 *моль / л* + $NaCN$ — 2,3 *моль / л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль / л* (рис. 4).

$CuC_2H_3O_2$ — 0,25 *моль / л* + $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль / л* (рис. 5).

Как видно из приведенных графиков, с повышением температуры поляризация значительно снижается. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличивается число активных молекул в электролите, а также увеличивается скорость диффузии комплексных ионов металла к электроду.

Значения энергии активации, рассчитанные по кривым $\lg I - 1/T$, приведены на графике рис. 6.

Как видно из графика, при низких потенциалах поляризации величины энергии активации наибольшие. Повышение поляризации заметно снижает энергию актива-

ции, и при определенных потенциалах поляризации она достигает определенного минимума 3—4 ккал. Участки кривых, соответствующие сильной зависимости величины энергии активации от поляризации, указывают, что в данном интервале имеет место химическая поляризация. Тормозящим процессом электролиза является разложение комплексного иона, на что расходуется дополнительная энергия силового поля электрода.

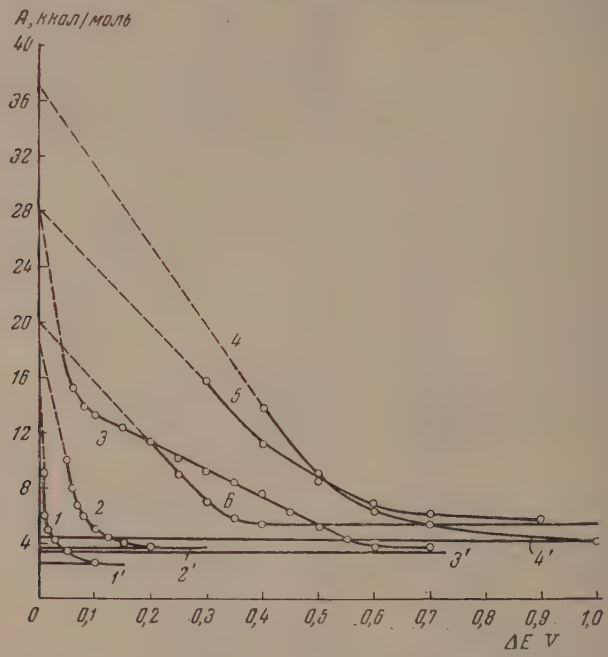


Рис. 6. Зависимость $A_{эфф}$ электродного процесса от потенциала *1* — AgJ —0,29 *моль/л* + KJ —3,4 *моль/л*; *1'* — энергия активации вязкого потока; $CuC_2H_3O_2$ — 0,25 *моль/л* + $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*; *2'* — энергия активации вязкого потока; *3*—AgCN—0,27 *моль/л* + NaCN — 0,88 *моль/л* + Na_2CO_3 —0,27 *моль/л*; *3'* — энергия активации вязкого потока; *4* — CuCN—1 *моль/л* + $Na_2CN_{общ}$ — 2,5 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*; *4'* — энергия активации вязкого потока; *5*—0,1 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 2 *моль/л* триэтаноламин [24]; *6*—0,02 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0,2 *моль/л* $Na_2C_2O_4$ [24]

Участки кривых, на которых величины энергии активации не изменяются с поляризацией, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место концентрационная поляризация. Тормозящим процессом электролиза в этих условиях оказывается диффузия комплексных ионов к электроду. Величины же эффективной энергии активации концентрационной поляризации и энергия активации вязкостного процесса, вычисленная из измерений вязкости при той же температуре по экспоненциальной зависимости $\eta = \eta_0 e^{-A/RT}$ для данных растворов (см. таблицу), почти совпадают.

Полученные опытные данные с одновалентными ионами полностью соответствуют экспериментально установленной зависимости

$$\lg I = \text{const} - \frac{A_{эфф}}{2{,}303RT}.$$

Как уже было показано, для двухвалентных ионов такого соответствия нет.

Аналогичная картина (рис. 7) наблюдается при рассмотрении зависимости $A_{эфф}$ электродного процесса при $\Delta E = 0$ от константы нестойкости и энергии образования комплексных соединений. Если по оси ординат отложить $A_{эфф}$ электродного процес-

Влияние температуры на вязкость растворов η в сантипуазах

Состав раствора \ t°, C	Вязкость 20	30	40	50	60	70	Энергия активации $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
AgCN — 0,27 *моль/л* NaCN — 0,57 *моль/л* Na_2CO_3 — 0,27 *моль/л*	1,274	0,9902	0,8294	0,6924			3,790
AgJ — 0,29 *моль/л* KJ — 3,4 *моль/л*	0,9872	0,8147	0,7298	0,6395			2,700
CuCN — 1 *моль/л* $NaCN_{общ}$ — 2,5 *моль/л* Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*	—	—	1,339	1,105	0,89302	0,7848	3,790
$Cu(C_2H_3O_2)_2H_2O$ — 0,25 *моль/л* $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*	1,614	1,332	1,117	0,9603			3,230

са при $\Delta E = 0$, а по оси абсцисс значения констант нестойкости этих соединений $K_н$ (т. е. фактически энергию образования их, равную $A = -RT \ln K_н$), то мы должны были бы получить для ионов различной валентности при данной $K_н$ одну и ту же величину $A_{эфф}$. Однако этого не наблюдается.

Из графика следует, что имеется определенная связь между $A_{эфф}$ электродного процесса и константой нестойкости $K_н$. С увеличением $K_н$ (т. е. с уменьшением

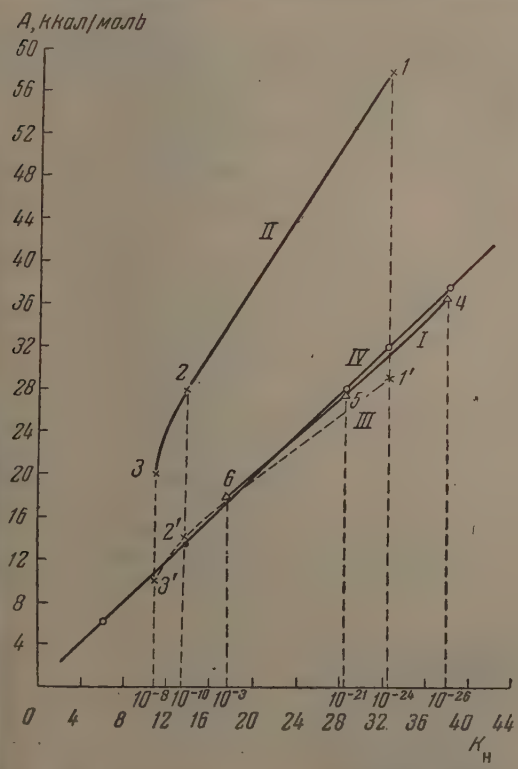


Рис. 7. Зависимость $A_{эфф}$ при $\Delta E = 0$ от $K_н$ для растворов: *5* — Zn — 0,5 *моль/л* + Na_2OH — 1 *моль/л* + NaCN — 3 *моль/л*; $A_{эфф}$ рассчитана по данным [21], $K_н$ [20]; *6* — 0,1 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 2 *моль/л* триэтаноламин [24]; *7* — 0,02 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0,2 *моль/л* [24], $K_н$ по [25]; *8* — CuCN — 1 *моль/л* + NaCN — 0,57 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*; $K_н$ по [22]; *9* — AgCN — 0,27 *моль/л* + NaCN — 0,57 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,27 *моль/л*, $K_н$ по [26]; *10* — Cu $(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ — 0,25 *моль/л* + NH_4 (CNS) — 10,5 *моль/л*, $K_н$ рассчитана по данным [27]; *4* — кривая зависимость, теоретическая между $A_{эфф}$ при $\Delta E = 0$ и $A = -RT \ln K_н$

рочности комплексного иона) уменьшается и величина $A_{эфф}$ как для двухвалентных, ак и для одновалентных ионов.

Если величины $A_{эфф}$ кривой *2* отнести к одноэлектронному переходу, т. е. разелить на валентность, то полученная кривая *3* совпадает с кривой *1*, т. е., если

учесть валентность ионов, то энергия активации определяется только константой нестойкости.

Зависимость величины эффективной энергии активации электродного процесса от величины валентности и от выхода по току в процентах можно также проследить в работе И. И. Апенина [19]. Из графика зависимости анодного процесса при электролизе растворов $0{,}1N\,HCl + 40\%\ HClO_4$ от потенциала поляризации следует, что при малой поляризации анода происходит преимущественный разряд Cl'. Анодный процесс лимитируется скоростью подвода разряжающихся ионов, т. е. концентрационной поляризацией. Величина $A_{эфф}$ этого процесса соответствует 4,5 кал.

Повышение потенциала поляризации приводит к изменению механизма анодного процесса, в разряд вступают нового вида ионы. При потенциалах в пределах 2,95—3,05 V $A_{эфф}$ достигает максимума, и величина ее лежит в пределах 9 ккал. В этих пределах потенциалов поляризации начинает выделяться кислород за счет разложения молекул воды. Для подтверждения этого автором было проведено определение выхода по току активного кислорода в зависимости от потенциала электрода (рис. 8).

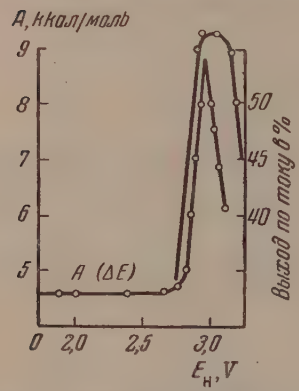


Рис. 8. Зависимость $A_{эфф}$ анодного процесса и выхода по току активного кислорода от потенциала при электролизе $0{,}1N HCl + 40\%\ HClO_4$ при 25° С

Из графика видно, что максимуму $A_{эфф}$ соответствует максимум выхода по току.

На основании проведенного исследования можно придти к следующему заключению.

Электролиз одновалентных ионов меди и серебра из растворов, содержащих различные комплексообразователи, сопровождается значительной поляризацией. Из установленной линейной зависимости $\lg I$ и обратной температуры вычислена эффективная энергия активации $A_{эфф}$ для рассматриваемых процессов.

Установлено, что в зависимости от природы комплексного соединения и его прочности $K_н$ величина $A_{эфф}$ для химической поляризации различна. Для концентрационной поляризации эта величина равна энергии активации вязкого течения.

Установлена связь между $A_{эфф}$ электродного процесса при $\Delta E = 0$ и прочностью комплексного иона $K_н$. С увеличением прочности комплексного иона, т. е. с уменьшением $K_н$, величина $A_{эфф}$ электродного процесса возрастает.

Установлено, что величина $A_{эфф}$ для случая химической и концентрационной поляризации зависит от валентности разряжающегося иона и выхода по току.

Установлено, что ранее найденная зависимость скорости электролиза (плотности тока) от температуры $\lg I = \text{const} - A_{эфф}/2{,}303RT$ полностью подтверждается для электрохимических реакций, сопровождающихся одноэлектронным переходом. Вычисленная из этой зависимости величина $A_{эфф}$ относится к переносу одного заряда.

Установлено, что для поливалентных ионов при сопоставлении энергии образования комплекса: $RT \ln K_н$ с величинами $A_{эфф}$ электродного процесса, а также величины $A_{эфф}$ концентрационной поляризации с величиной энергии активации вязкого течения, необходимо экспериментально определяемые $A_{эфф}$ приводить к величинам $A_{эфф}$, соответствующим переносу одного заряда, т. е. фактически делить на валентность.

Установленная связь величины $A_{эфф}$ электродного процесса с валентностью дает возможность судить о механизме электрохимической реакции на электроде, т. е. установить, до какой валентности происходит окисление или восстановление данного иона. Кроме того, зная изменение валентности в процессе электролиза, можно заранее предвидеть величину $A_{эфф}$.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность С. В. Горбачеву за ценные советы и дискуссию по этому вопросу.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. П. Ангелопуло, Тезисы докладов на Юбилейной научно-технической конференции, XXV лет МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, 1945.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
3. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951; 27, 1362, 1953; 28, 190, 1954.

4. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
5. Н. П. Жук, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948.
6. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
7. А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 296, 1952.
8. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 26, 399, 1952.
9. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
10. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952.
11. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 135, 1954.
12. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1795, 1954.
13. Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 1922, 1954.
14. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1928, 1954.
15. С. В. Горбачев и Я. И. Вабель, Журн. физ. химии, 29, 15, 23, 1955.
16. С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич, Журн. физ. химии, 28, 1120, 1954.
17. И. Л. Агафонов, Диссертация Горьковского политехнического института им. А. А. Жданова, Горький, 1955.
18. К. М. Тютина, Диссертация Химико-технологич. ин-т им. Менделеева, 1955.
19. И. И. Апенин, Автореферат диссертации Новочеркасского политехнического института им. Серго Орджоникидзе, 1955.
20. Н. С. Титов и Н. Н. Болданова, Юбилейный сборник научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, Металлургиздат, 1940.
21. Л. А. Брамина, Диссертация Института цветметзолота им. Калинина, Москва, 1952.
22. Н. Д. Лиознер, Диссертация Института цветметзолота им. Калинина, Москва, 1950.
23. L. Bodlender, S. Fitting, Zs. phys. Chem., 39, 605, 1902; Zs. anorg. Chem., 41, 193, 1904.
24. А. В. Измайлов, Диссертация, Химико-технологич. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1950, стр. 105.
25. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1, Металлургиздат, 1955.
26. S. Barski, Trans. Amer. Inst. Min. a. Met. Ind., 112, 660, 1935.
27. А. И. Стабровский, Журн. физ. химии, 26, 949, 1952.

ОБ УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ — ЭЛЕКТРОЛИТ

В. М. Новаковский

Как известно, принципиальным условием электрохимического равновесия между фазами является равенство в этих фазах (в том числе и в их пограничных слоях) электрохимических потенциалов всех тех частиц, которые способны существовать по обе стороны от границы раздела.

На границе металл — металл такими частицами, по общему признанию, являются электроны, разность работ выхода которых и определяет здесь вольтову разность потенциалов [1].

На границе металл — электролит аналогичную функцию принято приписывать ионам.

Это противопоставление не вызывает особых возражений, пока речь идет только о вычислении контактного потенциала металл — раствор. Последний, действительно, может быть выражен через разность «работ выхода иона» из раствора, с одной стороны, и из решетки или адсорбционного слоя, с другой [2]. Но нередко последнее обстоятельство оказывается причиной того, что электронное равновесие между металлом и электролитом вообще не рассматривается, а это является бесспорным упущением.

Возникает вопрос, можно ли, по аналогии с металлом, охарактеризовать и электролит какой-то определенной работой выхода электрона и может ли один и тот же скачок потенциала привести к выравниванию в системе электрод — электролит электрохимических потенциалов как для ионов (особенно положительных) так и для электронов.

Рассмотрим в качестве примера раствор соляной кислоты в атмосфере водорода (pH = 0, $p_{H_2} = 1$ атм.). Отдача или присоединение электронов к этому раствору должны сопровождаться одним из следующих обратимых процессов:

$$^1/_2\,H_2 \rightleftarrows H^{\cdot}_{aq} + e; \tag{1}$$

$$Cl' \rightleftarrows {}^1/_2Cl_2 + e; \tag{2}$$

$$OH' \rightleftarrows {}^1/_4O_2 + {}^1/_2H_2O + e. \tag{3}$$

При равновесии работа любой из этих трех реакций может рассматриваться как работа выхода электрона из раствора (ψ_p^e)*. Согласно (1)

$$\psi_p^e = {}^1/_2D_{H_2} + I_H - W_{H^{\cdot}} \tag{4}$$

(D_{H_2} и I_H — стандартные свободные энергии диссоциации молекулы H_2 и ионизации атома H, а $W_{H^{\cdot}}$ — реальная свободная энергия гидратации образующегося H-иона).

Такие же рассуждения справедливы в отношении любой аналогичной системы ($HCl - Cl_2$, $H_2O - O_2$ и т. д.), а также и в отношении раствора металлической соли. Если последний длительное время находился в контакте с соответствующим металлом, то химический потенциал металлических атомов в обеих фазах должен выравняться, и тогда

$$\psi_p^e = \frac{\sigma + I_{Me} - W_{Me+z}}{z}, \tag{5}$$

где значения I_{Me} и W_{Me+z} понятны из предыдущего, а σ — свободная энергия сублимации, которая в данном случае определяет работу перевода металлических атомов из равновесного состояния в растворе в стандартное состояние в газовой фазе.

Использование вычислений, таким образом, работы выхода электрона в качестве характеристики раствора при расчете контактной разности потенциалов, во всяком случае не менее законно, чем использование работы выхода металлического иона в качестве аналогичной характеристики металла.

---

* Нетрудно показать, что при равновесии, когда активности Cl_2, OH' и O_2 однозначно определяются активностями HCl, H_2 и H-ионов, максимальная работа одинакова для всех трех процессов.

В соответствии с общей теорией [1] вольтова разность потенциалов между платиноводородным электродом с работой выхода электрона ψ^e_{Pt} и раствором кислоты с работой выхода (4) должна определяться уравнением:

$$_{Pt\,(H)}V^e_p = {}^1/_2 D_{H_2} + I_H - W_{H^+} - \psi^e_{Pt}, \tag{6}$$

а между активным металлом с работой выхода ψ^e_{Me} и раствором его соли с работой выхода (5):

$$_{Me}V^e_p \frac{\sigma_{Me} + I_{Me} - W_{Me^{+z}}}{Z} - \psi^e_{Me}. \tag{7}$$

Точно такие же значения разности потенциалов для обеих этих систем были найдены в [2] из условий ионного равновесия.

Можно, следовательно, записать

$$\frac{\psi^i_{Me} = \psi^i_p}{Z} = {}_{Me}V^i_p = {}_{Me}V^e_p = \psi^e_p - \psi^e_{Me}, \tag{8}$$

где $\psi^i_{Me,\,p}$ — работа выхода иона из решетки (адсорбционного слоя) и из раствора.

Уравнение (8) можно привести к виду:

$$\psi^i_{Me} + z\psi^e_{Me} = \psi^i_p + z\psi^e_p, \tag{9}$$

или:

$$\mu^i_{Me} + z\mu^e_{Me} = \mu^i_p + z\mu^e_p, \tag{10}$$

где $\mu^{i,e}_{Me,\,p}$ — химические потенциалы ионов и электронов в решетке металла и в растворе.

При несоблюдении условия, выражаемого уравнениями (8) — (10), действительное электрохимическое равновесие между металлом и электролитом вообще невозможно.

В этом легко убедиться на примере активного металлического электрода, погружаемого в насыщенный водородом кислый раствор его ионов. Приняв для простоты pH = 0 и p_{H_2} = 1 атм, найдем, что работа выхода электрона из раствора определяется уравнением (4), а скачок потенциала электрод — раствор, который необходим для установления электронного равновесия, в соответствии с (6) составляет

$$_{Me}V^e_p = {}^1/_2 D_{H_2} + I_H - W_{H^+} - \psi^e_{Me}. \tag{6a}$$

Ионное же равновесие между металлом и раствором должно наступить при скачке $_{Me}V^i_p$, который согласно [2] (см. выше) численно равен правой части уравнения (7).

Поскольку практически для всех металлов

$$\frac{\sigma + I - W}{z} \neq {}^1/_2 D_{H_2} + I_H - W_H,$$

то при погружении

$$_{Me}V^i_p \neq {}_{Me}V^e_p,$$

и на границе устанавливается некоторый компромиссный скачок потенциала, при котором ионы и электроны переходят из одной фазы в другую в эквивалентном числе. Металл либо растворяется, либо осаждается, вытесняемый водородом, пока в системе металл — соль металла — кислота — водород не наступит химическое равновесие. К этому времени разность между $_{Me}V^e_p$ и $_{Me}V^i_p$ постепенно исчезает, и компромиссный потенциал становится равновесным **.

Итак, действительное электрохимическое равновесие между металлом и электролитом может иметь место только в том случае, если сумма химических потенциалов

---

* Это уравнение легко получается из (9), если все работы выхода (равные изменениям электрохимического потенциала соответствующего компонента при пересечении фазовой границы) выразить в виде суммы химических и электрических членов, последние из которых для иона и эквивалентного числа электронов взаимно уничтожаются.

** Функция компромиссного скачка потенциала на границе металл — раствор оказывается, таким образом, совершенно аналогичной функции диффузионного потенциала на границе двух растворов одного электролита, с той только разницей, что роль электронов во втором случае принадлежит отрицательным ионам. Если же растворители по обе стороны от границы различны, то и равновесная разность потенциалов между металлом и раствором находит свою полную аналогию на этой жидкостной границе (см., например, [3]).

всех частиц, составляющих атом металла, одинакова по обе стороны от границы, т. е. в случае наличия между металлом и электролитом полного химического равновесия. Только при обязательном равенстве химических потенциалов атомов или молекул активного вещества между фазами достигается одновременное равенство отдельных электрохимических потенциалов как для ионов, так и для электронов, составляющих эти атомы или молекулы.

Можно, следовательно, сказать, что электронное равновесие является таким же непременным признаком истинно равновесной системы электрод — электролит, как и ионное, и переход любого из этих компонентов через границу происходит в такой системе без затраты или совершения работы.

В заключение следует подчеркнуть, что значение рассмотренного вопроса об условиях электронного равновесия между металлом и раствором отнюдь не ограничивается возможностями формальных расчетов соответствующей разности потенциалов. Высказанные здесь соображения позволяют, например, вполне четко истолковать поведение инертного металлического электрода, погруженного в окислительно-восстановительную среду. Такие «окислительно-восстановительные электроды» принято считать равновесными. Однако в действительности, по крайней мере, в случае сильных окислителей, подобные системы чаще всего квазиравновесны. Действительно, металл и электролит в таких случаях обмениваются практически только электронами, и только для электронов с известным приближением достигается электрохимическое равновесие между фазами. Ионное же равновесие между ними, как правило, отсутствует, и растворение металла не имеет места или остается незаметным только благодаря явлениям пассивности.

Уральский научно-исследовательский химический институт
Свердловск

Поступила
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, Гостехиздат, М., 1954.
2. В. М. Новаковский, Е. А. Укше, А. И. Левин, Журн. физ. химии, 29, 1846, 1955
3. З. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937.

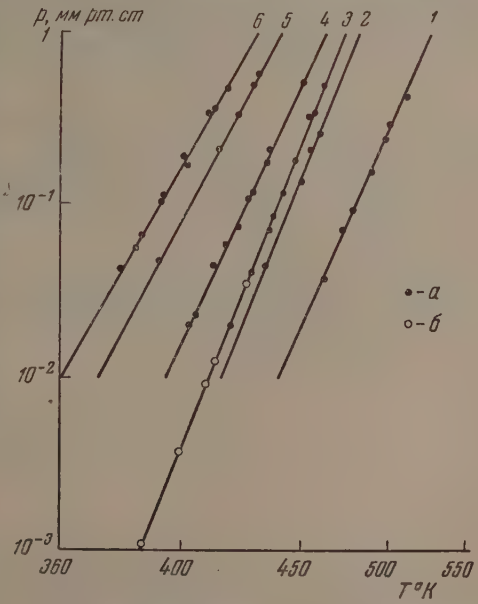
УПРУГОСТЬ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛИМИДОВ

В. П. Клочков

Измерение упругости паров замещенных фталимидов было предпринято в связи с нашими исследованиями их спектров [1] и необходимостью определения абсолютных значений коэффициента поглощения. Интересующие нас упругости паров порядка 10^{-3} — 10^{-1} *мм* рт. ст. достигаются при температурах 100—250°. Этим был предопределен выбор манометров, которые, обладая достаточной чувствительностью, должны работать при упомянутых относительно высоких температурах. Большая часть измерений была произведена при помощи абсолютного клапанного манометра, построенного ранее в нашей лаборатории [2] по типу, описанному Родебушем и Кунсом [3]. Прибор, позволяющий производить измерения в области давлений 10^{-2}—10^{-1} *мм* рт. ст., был проградуирован по насыщенным парам ртути [4]. Давления в интервале 10^{-3} — 10^{-2} *мм* рт. ст. измерялись описанным Веттерером [5] манометром с двумя кварцевыми нитями, обладающим рядом преимуществ перед манометром с одной нитью [6]. Изготовленный нами манометр имел кварцевые нити длиной 60 *мм* и толщиной 0,09 *мм*, приваренные к концам кварцевого стержня длиной 40 *мм*, который при помощи перехода кварц—стекло соединялся со стеклянным баллоном. Упругость паров определялась по известному соотношению:

$$p\sqrt{M} = \frac{B}{t_{0,5}} - C,$$

где p — давление, M — молекулярный вес исследуемого вещества, $t_{0,5}$ — время, за которое амплитуда колебаний уменьшается вдвое. Постоянные B и C, зависящие только от параметров манометра, определялись экспериментально градуировкой манометра по азоту, полученному напылением в вакууме азида натрия.



1 — 3,6-диаминофталимид; *2* — 3-диметиламино-6-аминофталимид; *3* — 3-аминофталимид; *4* — 3-метиламинофталимид и *5*—3-диметиламинофталимид, *6* — фталимид. *а* — давление измерено абсолютным манометром, *б* — давление измерено манометром с двумя кварцевыми нитями

Результаты измерений упругости паров семи производных фталимида представлены на рисунке. По оси ординат отложены давления в логарифмической шкале, а по оси абсцисс — обратные значения абсолютной температуры. Зависимость давления насыщенных паров фталимидов от температуры хорошо описывается соотношением:

$$\lg p = -\frac{a}{T} + b. \qquad (1)$$

Значения коффицентов a и $в$ для исследованных веществ приведены в таблице.

Значения коэффициентов *a* и *b* в формуле (1) для замещенных фталимидов

Название вещества	*a*	*b*
Фталимид	4326	10,614
3-Диметиламинофталимид	4749	10,743
3-Метиламинофталимид	5480	11,964
3-Аминофталимид	5655	11,865
3-Диметиламино-6-аминофталимид	5684	11,756
3,6-Диаминофталимид	5146,5	9,731
3-Ацетамидофталимид	5667	11,855

Давление p выражается в *мм* рт. ст. Основные измерения производились абсолютным клапанным манометром. Манометром с кварцевыми нитями была измерена упругость паров только 3-аминофталимида. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее совпадение результатов измерений давлений в перекрывающихся областях двумя независимыми методами. Линейная зависимость $\lg p$ от $1/T$ не нарушается до давлений 10^{-3} *мм* рт. ст. Этот результат указывает на возможность экстраполяции данных, полученных для других замещенных фталимидов в области $2 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ *мм* рт. ст. до давлений 10^{-3} *мм* рт. ст.

Пользуясь случаем, выражаю глубокую признательность Б. С. Непоренту за постоянное внимание к работе и ценные советы.

Поступила
31.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Непорент, В. В. Зелинский и В. П. Клочков, ДАН, 92, 927, 1953; В. П. Клочков, Журн. физ. химии, 29, 1432, 1955.
2. Б. С. Непорент и Л. М. Оранский, Заводская лаборатория, № 10, 1258, 1952.
3. W. H. Rodebush, C. E. Coons, Journ. Amer. Chem., Soc., 49, 1953, 1927.
4. Справочник технической энциклопедии, т. 5, 357, 1930.
5. G. Wetterer, Wiss. Veröffentl. Siemens—Werken, 19, 68, 1940.
6. E. Brüche, Phys. Zs., 26, 717, 1925.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

М. П. Мохнаткин

В современной термодинамике принято рассматривать два рода фазовых превращений: фазовые превращения первого порядка (обычные) и фазовые превращения второго порядка (высшие). Такое деление возникло в связи с гипотезой Эренфеста о возможности фазовых переходов без теплоты превращения и без изменения объема системы:

$$\Delta\varphi_T = 0; \quad \Delta\varphi_P = 0$$

или

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} = \frac{\partial\varphi_2}{\partial T}; \quad \frac{\partial\varphi_1}{\partial P} = \frac{\partial\varphi_2}{\partial P}, \tag{1}$$

где φ_1, φ_2 — удельные термодинамические потенциалы вещества в различных фазах.

Хотя точность наблюдений подобных фазовых переходов не дает еще возможности сделать заключение о строгости гипотезы Эренфеста, эта гипотеза получила широкое распространение в современной термодинамике под видом теории фазовых переходов второго рода [1—3]. Многие исследователи пытались отказаться от гипотезы Эренфеста, как противоречащей опыту, но все усилия в этом направлении до сих пор не давали возможности теоретически доказать, что деление фазовых превращений на отдельные порядки в научном отношении является неудовлетворительным, так как уравнения фазовых переходов второго рода в действительности являются лишь частным случаем уравнений фазовых переходов первого рода без гипотезы Эренфеста *. Как известно, фазовые превращения при постоянном давлении (обратимые) характеризуются тем, что для всех точек линии равновесия $P = P(T)$ удельные термодинамические потенциалы в различных фазах одинаковы:

$$\Delta\varphi(T, P) \equiv 0. \tag{2}$$

Продифференцировав это тождество, имея в виду, что вдоль линии равновесия потенциалы зависят от температуры как непосредственно, так и через посредство давления, которое является функцией температуры, получим систему дифференциальных уравнений фазового превращения:

$$(\Delta\varphi)' = 0, \quad (\Delta\varphi)'' = 0, \quad (\Delta\varphi)''' = 0, \quad (\Delta\varphi)^{n} = 0, \tag{3}$$

где $(\Delta\varphi)'$, $(\Delta\varphi)''$ и т. п. — полные производные по температуре.

Рассмотрим первое дифференциальное уравнение:

$$(\Delta\varphi)' = 0$$

или

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} + \frac{\partial\varphi_1}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial\varphi_2}{\partial T} + \frac{\partial\varphi_2}{\partial P}\frac{dP}{dT}. \tag{4}$$

Заменяя частные производные их значениями из уравнения потенциала $d\varphi = -sdT - vdP$, получим известное уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_p}{T\Delta v},$$

где λ_p — скрытая теплота фазового превращения.

---

* П. С. Эпштейн [3], например, полагал, что гипотеза Эренфеста справедлива только в одной-единственной точке кривой равновесия. Таким путем он пытался устранить некоторые противоречия в теории фазовых переходов второго рода.

В. К. Семенченко [4] считает, что фазовые переходы второго рода являются частным случаем фазовых переходов первого рода для некоторой критической точки (без теплоты превращения и без изменения объема). Отмечается [5] противоречие в исходных предпосылках теории Эренфеста при выводе уравнений фазовых переходов второго рода.

Рассмотрим второе дифференциальное уравнение:

$$(\Delta\varphi)'' = 0$$

или

$$\Delta\varphi_{TT} + 2\Delta\varphi_{TP}\frac{dP}{dT} + \Delta\varphi_{PP}\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 + \Delta\varphi_P\frac{d^2P}{dT^2} = 0, \tag{6}$$

где $\Delta\varphi_{TT}$, $\Delta\varphi_{PP}$ и т. д.— частные производные второго порядка. Если давление будет линейной функцией температуры (линия равновесия — прямая), то

$$\frac{d^2P}{dT^2} = 0 \tag{7}$$

или

$$\Delta\varphi_{TT} + 2\Delta\varphi_{TP}\frac{dP}{dT} + \Delta\varphi_{PP}\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 = 0. \tag{8}$$

Решая это квадратное уравнение, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-\Delta\varphi_{TP} \pm \sqrt{D}}{\Delta\varphi_{PP}}, \tag{9}$$

где $D = (\Delta\varphi_{TP})^2 - \Delta\varphi_{TT}\Delta\varphi_{PP}$ — дискриминант уравнения.

При $D < 0$ квадратное уравнение не имеет вещественных решений (фазовый переход невозможен), при $D > 0$ уравнение имеет два решения. Граничный случай $D = 0$ соответствует единственному решению, которое удовлетворяет условиям фазовых переходов:

$$(\Delta\varphi_{TP})^2 - \Delta\varphi_{TT}\Delta\varphi_{PP} = 0 \tag{10}$$

или

$$\Delta C_P = T\frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\beta}, \tag{11}$$

$$\frac{dP}{dT} = \sqrt{\frac{\Delta C_P}{T\Delta\beta}}, \tag{12}$$

где $\alpha = \left(\frac{dv}{dT}\right)_P$, $\beta = -\left(\frac{dv}{dT}\right)_T$.

Эти уравнения были получены Эренфестом при помощи гипотезы о фазовых переходах второго рода.

В термодинамике фазовых превращений обычно ограничивались рассмотрением только одного дифференциального уравнения Клапейрона — Клаузиуса, что не давало возможности показать связь между фазовыми равновесиями первого и второго рода.

Саратовский педагогический институт

Поступила 2.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГТТИ, 1938.
2. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, ГТТИ, 1951.
3. П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, 1948.
4. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
5. М. П. Мохнаткин, Журн. физ. химии, 28, 561, 1954.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СЖАТОГО ГАЗА

Л. А. Ротт

Плотность сжатого газа при давлениях в несколько десятков тысяч атмосфер становится настолько большой, что ряд авторов не без известных оснований отождествляет его с жидкостью. Для жидкости, находящейся под высоким давлением, известно эмпирическое уравнение состояния Тэта [1].

Д. С. Циклис [2,3], основываясь на предположении о близости свойств сильно сжатого газа и жидкости, применил уравнение Тэта к полученным им экспериментальным данным по сжимаемости азота и аммиака вплоть до 10 000 атм.

Эмпирическое уравнение Тэта

$$V_p = V_0 \left[1 - C \lg \frac{B + p}{B + p_0} \right], \qquad (1)$$

где V_0 — объем аммиака при давлении p_0, принятый за нуль отсчета, а C и B константы дало хорошее совпадение с опытом. Аналогичное уравнение было проверено и для азота. Однако уравнение (1) не является полным уравнением состояния вследствие отсутствия в нем явной зависимости от температуры.

В уравнении (1) константа B меняется с температурой.

Нами получено полное уравнение состояния для сильно сжатого чистого газа в виде:

$$\ln \frac{p - (RT / V)}{A} = C \frac{r_m - r}{T}, \qquad (2)$$

где p — давление газа (атмосферы), V — объем (*см*³/*моль*), T — температура, R — универсальная газовая постоянная, $r = \sqrt[3]{V}$; A, C, r_m — постоянные величины.

В табл. 1, 2 приведены результаты оценки полученного уравнения для весьма широкого интервала давлений.

Таблица 1

Объемы аммиака (*см*³/*моль*)

p, атм	50 °C		100°C	
	Эксп.*	Выч.	Эксп.*	Выч.
3000	23,66	24,14	24,65	25,41
4000	22,83	22,91	23,63	23,89
5000	22,15	22,15	22,82	22,91
6000	21,57	21,48	22,14	22,05
7000	21,07	20,96	21,58	21,40
8000	20,63	20,57	21,08	20,91
9000	20,22	20,12	20,66	20,45
10000	19,87	19,74	20,22	20,07

* По данным Д. С. Циклиса.

Входящие в уравнение (2) константы имеют следующие значения:

$$r_m = 2{,}65; \quad C = 2596{,}5; \quad A = 13630 \text{ — для аммиака и}$$

$$r_m = 2{,}84; \quad C = 1290{,}9; \quad A = 13238 \text{ — для азота.}$$

Средние отклонения вычисленных значений объемов от экспериментальных данных для аммиака — 0,82% и для азота — 0,79%.

Таблица 2

Объемы азота (*см³/моль*)

p, атм	50°C		68°C		100°C	
	Эксп.*	Выч.	Эксп.*	Выч.	Эксп.*	Выч.
3000	35,16	35,29	35,75	35,94	36,79	37,60
4000	32,41	32,77	32,48	33,39	33,73	34,33
5000	30,60	30,66	30,96	31,26	31,60	32,16
6000	29,18	29,16	29,51	29,70	30,09	30,37
7000	27,93	27,99	28,27	28,37	28,88	28,93
8000	26,96	27,00	27,30	27,27	27,85	27,82
9000	26,18	26,11	26,48	26,33	27,01	26,79
10000	25,65	25,35	25,25	25,95	26,31	25,84

* По данным Д. С. Циклиса.

Бриджмен [4] определил сжимаемость азота при 68° и давлении до 15000 атм. Однако, как показал Д. С. Циклис, данные Бриджмена преувеличены. От последних вычисленные нами объемы отличаются в среднем на 3,9%.

Белорусский лесотехнический институт
Минск

Поступила
6.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Tait, Report on some of the Phys. Prop. of Water, 1888, стр. 47 (цит. по G. Tammann, Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Leipzig, 1907).
2. Д. С. Циклис, ДАН, 79, 289, 1951.
3. Д. С. Циклис, ДАН, 91, 889, 1953.
4. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. of Arts. a. Sci., 59, 8, 173, 1924.

ВЫБОР СИСТЕМЫ ЗНАКОВ ДЛЯ Э. Д. С. И ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Г. А. Емельяненко

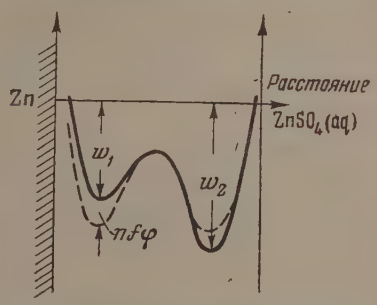
Вопрос о выборе системы знаков для э. д. с. и электродного потенциала обсуждался статье Б. Н. Кабанова и М. И. Темкина [1].

Авторы вводят две одинаковые, но противоположные друг другу по знаку величины: «э. д. с. границы фаз» и «потенциал электрода».

Для того чтобы выяснить необходимость этого, проанализируем те явления, которые происходят при образовании двойного электрического слоя на границе электрод — электролит. В качестве примера возьмем электрод типа $Zn/ZnSO_4$ (aq).

На рисунке даны: сплошной линией — начальная, в момент погружения Zn раствор, и пунктирной линией — равновесная потенциальные кривые взаимодействия Zn^{++} с металлом и с раствором.

При переходе из металла в раствор грамм-иона Zn^{++} до установления равновесного остояния глубина потенциальной ямы у поверхности металла w_1, определяющая энергию связи Zn^{++} с поверхностью Zn, увеличится на величину $2F\varphi$ (а в общем случае— $nF\varphi$) электрической энергии, перенесенной анным количеством Zn^{++}, а глубина потенциальной ямы у раствора w_2, определяющая энергию связи Zn^{++} с раствором *, наоборот, станет меньшей на эту величину.



Переход Zn^{++} из металла в раствор, ак и вообще переход ионов из одной фазы другую на различных электродах, происходит вследствие действия разности: с одой стороны, энергии гидратации и энергии электростатического взаимодействия онов в растворе, а с другой — энергии связи обмениваемых ионов с металлом лектрода.

Эти факторы и составляют ту совокупность физических и химических сил, котоая обусловливает возникновение двойного электрического слоя на границе разела фаз.

В согласии с предложением Б. Н. Кабанова и М. И. Темкина, описанное изменеие потенциальной энергии на $nF\varphi$ следует относить не к раствору, а к металлу элекрода.

Это отнесение может быть двояким:

1) со стороны физических и химических сил, ведущих к образованию зарядов а границе раздела фаз, $nF\varphi>0$, что при $nF>0$ дает $\varphi>0$;

2) со стороны электрического поля электрода $nF\varphi<0$, что при $nF>0$ дает $\varphi<0$.

По терминологии Б. Н. Кабанова и М. И. Темкина, φ, введенное первым способом, ужно назвать «э. д. с. границы фаз», а φ, введенное вторым способом,— «потенциаом электрода».

Аналогично можно было бы исследовать другие случаи электродов.

Относя каждый раз $nF\varphi$ к поверхности электрода и учитывая знак тех частиц, оторые обусловливают возникновение двойного слоя, формально можно было бы выірать знак φ как со стороны физических и химических сил, действующих на границе еталл—раствор, так и со стороны электрического поля двойного слоя.

Во всех случаях знак потенциала электрода φ совпадает со знаком заряда поверхсти электрода по отношению к нормальному водородному электроду **, знак же . д. с. границы фаз» будет противоположным.

---

* Энергия связи Zn^{++} с раствором слагается из энергии гидратации и энергии ектростатического взаимодействия ионов в растворе.

** Такая система знаков для электродного потенциала согласуется с системами аков для электростатического потенциала и других физических величин. Такое сосование необходимо хотя бы потому, что между электрохимическим и электростаеским потенциалами, несмотря на их определенное качественное различие, нельзя оводить резкой непереходимой границы.

Идя по пути расчленения, предложенного Б. Н. Кабановым и М. И. Темкиным, нужно различать э. д. с. элемента, равную алгебраической сумме «э. д. с. границ фаз», от некоторой величины (тоже вроде «э. д. с.»), равной алгебраической сумме скачков потенциала в двойных слоях электродов. В самом деле, э. д. с. разомкнутого элемента также скомпенсирована скачками потенциала в двойных слоях, противодействующими совокупности физических и химических сил окислительно-восстановительной реакции.

Можно подумать, что здесь одна э. д. с. скомпенсирована другой, направленной противоположно ей.

Далее следует, очевидно, отличать максимально полезную работу химической реакции, равную $A_{хим} = nFE$, где E — «э. д. с. элемента» (сумма «э. д. с. границ фаз»), от максимальной электрической работы, равной $A_{эл} = nF(-E)$, где $(-E)$ представляет собой сумму скачков потенциала в двойных слоях. Первую нужно было бы считать положительной — она совершается реакцией, а вторую — отрицательной — она совершается над электрическими полями, в противодействие (напрашивается вывод!) их «силам».

Все это ставит под сомнение физическую целесообразность введения нового термина «э. д. с. границы фаз» для обозначения совокупности физических и химических сил, ведущей к образованию двойного слоя.

Положительная совокупность физических и химических сил приводит к образованию зарядов на электродах (или в двойных слоях). Взаимодействие между этими зарядами, их электрическое поле выступает в виде отрицательного противодействия. По отношению к внешней цепи работающего элемента это отрицательное противодействие становится положительным, так как оно «движет» заряды в этой цепи, является посредником, при помощи которого химическая энергия превращается в электрическую. Электрические поля от себя не прибавляют и не убавляют в данном случае потенциальной электрической энергии отдельного электрода, потенциальной электрической энергии разомкнутого гальванического элемента. Совокупность физических и химических сил, действующих на границах фаз, принимает форму электрических сил двойного слоя, обращается в них и посредством последних становится источником нового движения — электрического движения в работающем гальваническом элементе.

Введение термина «э. д. с. границы фаз» нежелательно также с той точки зрения, что оно может создать ложное представление о возможности извлечения электрической работы от отдельно взятой границы фаз: Zn | Cu, Zn | $ZnSO_4$ (aq) | $ZnSO_4$ (aq)|$CuSO_4$ (aq) и т. п.

Под э. д. с. элемента в электрохимии понимают максимальную электрическую работу, отнесенную к одному кулону, которая совершается самопроизвольно идущей окислительно-восстановительной реакцией. Поэтому э. д. с. элемента всегда должна быть положительной величиной и равна разности более положительного (или менее отрицательного) и менее положительного (или более отрицательного) электродных потенциалов. При этом общепринято записывать уравнение окислительно-восстановительной реакции и электроды элемента в направлении самопроизвольного течения окислительно-восстановительной реакции. Так как в литературе наибольшее распространение получила запись электродных реакций с символами электронов, находящимися в правой части, то для гальванических элементов записывают слева направо сначала более отрицательный, а затем более положительный электроды этих элементов.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 15.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Кабанов и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 28, 2258, 1955.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ

Р. Д. Корпусова и Л. А. Николаев

Полифенолоксидазы относятся к числу металлсодержащих ферментов. Есть основания полагать, что активная группа этих ферментов содержит медь.

Одним из нас ранее [1] были исследованы сравнительно простые комплексные соединения металлов переходного типа, обладающие повышенной каталитической активностью. Их можно с известным приближением рассматривать как модели активных групп ферментов. В частности, оксидазная активность меди по отношению к окислению аскорбиновой кислоты может быть увеличена путем связывания меди с гистидином. В последние годы каталитическим окислением некоторых органических соединений (гидрохинон, дигидроксималеиновая кислота) кислородом воздуха в присутствии катализаторов — солей тяжелых металлов занимался Конов [2].

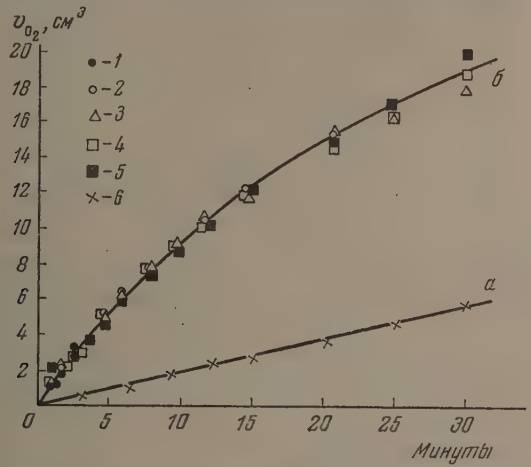


Рис. 1. Поглощение кислорода растворами пирогаллола различной концентрации: *1* — 0,08 *моль/л*; *2* — 0,263 *моль/л*; *3* — 0,397 *моль/л*; *4*—0,526 *моль/л*; *5* — 0,1058 *моль/л*; *6* — 0,1 *моль/л*. На оси ординат нанесен объем поглощенного кислорода в *см*³, на оси абсцисс время в минутах

В этой статье мы приводим данные о возможности активирования оксидазной функции меди по отношению к окислению пирогаллола посредством связывания иона меди в комплекс с этаноламином.

Ниже излагаются экспериментальные данные по окислению пирогаллола кислородом до пурпурогаллина в присутствии комплексного соединения меди с моноэтаноламином, который был исследован, в первую очередь. Как было показано в работе К. П. Рязанова и В. П. Милина [3] в этом комплексе на один ион меди приходятся три молекулы этаноламина.

В наших опытах пирогаллол окислялся кислородом. Опыты проводились в термостате при 25°С. Встряхивание реакционного сосуда производилось с такой частотой, при которой поглощение кислорода уже не зависит от частоты качаний (250—300 качаний в минуту).

Перед началом опыта вся система продувалась кислородом. В конструкции реакционного сосуда была предусмотрена возможность ввода катализатора без доступа атмосферного воздуха. Все опыты проводились в боратных буферных растворах при pH = 8,8 ÷ 8,9. Емкость буферной смеси была такой, что в конце опыта pH снижалось не больше чем на 0,1. Скорость окисления пирогаллола определялась по поглощению кислорода (на окисление 1 моля пирогаллола до пурпургаллина требуется 0,75 моля кислорода).

Поглощение кислорода измерялось газометрической бюреткой с точностью до 0,02 *см*³.

Для опытов брали по 30 *мл* буферного раствора, содержащего 0,0069 *моль/л* сульфата меди и четырехкратное количество моноэтаноламина. Концентрация пирогаллола менялась от 0,008 до 0,1058 *моль/л*. Давление кислорода в системе во время опыта поддерживалось постоянным.

Нами была изучена кинетика окисления пирогаллола кислородом в присутствии комплексных соединений меди и сопоставлена со скоростью окисления пирогаллола в присутствии свободного амина. Как показали эксперименты, скорость окисления пирогаллола в присутствии моноэтаноламина (без меди) совпадает со скоростью окисления чистого раствора пирогаллола при одинаковых pH. Концентрация пирогаллола в этих опытах составляла 0,10 *моль/л*.

При исследовании скорости окисления пирогаллола в присутствии моноэтаноламинового комплекса меди употреблялись следующие исходные концентрации пирогаллола: 0,008; 0,0273; 0,0397; 0,0528 и 0,1058 *моль/л*.

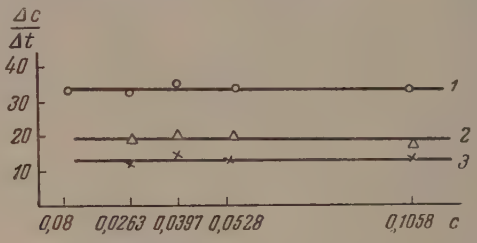


Рис. 2. Зависимость скорости окисления пирогаллола ($\Delta c/\Delta t$) от его концентрации в различные моменты времени от начала опыта (в *моль/л*) *1*—5 мин.; *2* — 4 мин.; *3* — 9 мин.

На рис. 1 показаны кривые поглощения кислорода растворами пирогаллола различной концентрации. Кривая *а* соответствует поглощению кислорода раствором пирогаллола без катализатора, а кривая *б* — поглощению кислорода раствором, содержащим катализатор. На рис. 1 видно, что скорость окисления пирогаллола кислородом в присутствии катализатора намного больше, чем без катализатора, и что она не зависит от концентрации пирогаллола.

Более наглядно это видно на рис. 2, где показана зависимость скорости окисления пирогаллола от его исходной концентрации в различное время от начала опыта. Эта зависимость имеет линейный характер. Таким образом реакция окисления пирогаллола является реакцией нулевого порядка.

Нулевой порядок по пирогаллолу можно объяснить образованием смешанного комплекса медь — моноэтаноламин с пирогаллолом. Скорость реакции определяется скоростью окисления этого комплекса, который может, вообще говоря, находиться в равновесии с исходными веществами.

Такой механизм каталитического действия характерен и для других комплексных соединений (например, аммиакатов меди в реакции разложения перекиси водорода) и, повидимому, составляет их типичную особенность.

При постепенном уменьшении концентрации пирогаллола, очевидно, можно найти такую концентрацию, ниже которой скорость реакции уже будет зависеть от концентрации.

Нам действительно удалось обнаружить такую зависимость в области очень малых концентраций пирогаллола, приблизительно 0,008 *моль/л* при 15°.

Таким образом в результате проведенного исследования установлено, что комплексное соединение меди с моноэтаноламином является активным катализатором окисления пирогаллола. Реакция окисления пирогаллола кислородом в присутствии медно-этаноламинового комплекса имеет нулевой порядок по пирогаллолу.

Высказано предположение, что независимость скорости окисления от концентрации пирогаллола обусловлена образованием промежуточного комплексного соединения, скорость окисления которого и определяет собою скорость всего процесса.

Московский институт
инженеров транспорта

Поступило
1.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Николаев, Вестн. МГУ, № 1, 7, 1947.
2. R. Konow, Finsko-Kemistsamfund medd., 42, 63, 1954.
3. И. П. Рязанов, В П. Милин, Уч. зап. Сарат. гос. ун-та, 34, 200, 1954.

РЕЦЕНЗИИ

Сборник Катализ. Вопросы теории и методы исследования, перевод с английского языка, под редакцией А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна, Издательство иностранной литературы, Москва, 1955 г., цена 27 р. 60 к., редактор В. А. Захарьевский

В сборник, представляющий собой перевод части американского издания Advances in Catalysis, вошли статьи, затрагивающие принципиальные вопросы катализа и некоторые фундаментальные методы исследования катализаторов.

Сборник несомненно очень интересен и полезен для всех, работающих в области катализа: статьи, написанные крупными специалистами, снабжены обширными сводками литературы и имеют часто монографический характер. Нет надобности останавливаться на мелких недочетах издания или отдельных спорных положениях авторов: примечание редакторов перевода, особенно многочисленные в статье Трепнелла, помогают читателю уяснить смысл разногласий между точками зрения отдельных школ в катализе или понять ошибки того или иного автора.

Более интересным представляется сопоставление мнений по общим принципиальным проблемам и характеристика тех направлений развития катализа, которые исследователи считают плодотворными.

В статье Ф. Зейца «Основные принципы каталитической активности» мы встречаем утверждение, что правильное качественное понимание химических явлений катализа, основанное на принципах квантовой механики и статистической физики не изменится существенно в результате новых более точных вычислений (стр. 6). Автор не ждет, таким образом, значительных изменений в качественных представлениях о сущности катализа. Далее, ограничиваясь только гетерогенными системами, которые он считает типичными для катализа, автор рассматривает общие зависимости, существующие между энергией и конфигурационными координатами двухатомной и многоатомной молекулы, и влияние катализатора на вид и форму этих кривых. Пользование кривыми энергия — конфигурационные координаты придает изложению наглядность и стройность, независимо от того, каков предполагаемый механизм действия катализатора.

Автор приходит к выводу, что слишком сильное понижение энергии активации может вызвать блокирование поверхности катализатора; к тем же результатам может привести слишком сильная адсорбция неактивированных молекул.

Рассматривая различные типы твердых тел, автор подчеркивает, что переходные металлы, имеющие частично заполненные *p*- и *d*-оболочки, обладают большой каталитической активностью в связи с тем, что у них «четко и вместе с тем умеренно выражена направленность валентностей, и они не сильно электроположительны» (стр. 23).

Значение, которое автор придает направленности валентных сил в переходных металлах приводит его к естественному объяснению малой активности металлов с заполненными (или пустыми) *p*- и *d*-оболочками. У таких металлов направленность валентностей выражена слабо. Энергия связи атомов в молекуле субстрата почти не зависит от конфигурационных координат, и активированный комплекс не может взаимодействовать с поверхностью сильнее, чем молекула нормальной структуры.

Каталитическое действие и максимум энергии связи зависят от взаимного расположения атомов в металле и в активированной молекуле; этим обстоятельтвом и объясняется избирательность действия металлов.

Вполне очевидно, что Ф. Зейц приходит к выводам, очень близким к принципам структурного соответствия, одному из краеугольных камней мультиплетной теории.

Однако он признает, что активное расположение (в иной терминологии «активный центр») может возникнуть и на неоднородном участке или нарушенной грани кристалла — отсюда следует, что в этом случае соответствующие нарушения регулярной структуры будут способствовать повышению активности.

Вывод автора относительно всегда слабой активности молекулярных кристаллов можно считать следствием привычных взглядов на катализатор, как на жесткую структуру, изменяющую субстрат реакции, но не изменяемую субстратом.

В действительности геометрия самой решетки в этих случаях играет, повидимому, подчиненную роль, но каталитическая активность всей системы может зависеть от сложных специфических взаимодействий ее структурных составляющих (например, от явлений фотопроводимости, «блуждания энергии» и т. п.). При этом «каталитической единицей» делается уже не одна молекула вещества, а часть кристалла.

Огромное нарастание активности, с которым мы встречаемся при переходе к сложным, в общем случае, апериодическим структурам биокатализаторов, показывает, что фразой о слабой активности органических молекул почти полностью насыщенных (стр. 29) рискованно завершать развитие идеи о причинах каталитической активности.

Статья Г. М. Шваба «О механизме контактного катализа» начинается с краткого рассмотрения реакции в потоке, затем автор тоже очень сжато описывает некоторые принципы лэнгмюровской кинетики, подчеркивая различие между кинетически измеренной и действительной константой скорости. Затем излагается метод расчета адсорбционных коэффициентов и обсуждается вопрос о вычислении коэффициента скорости реакции. Г. М. Шваб считает, что метод переходного состояния еще не может быть в полной мере использован в гетерогенном катализе за отсутствием точных данных о величине активной поверхности.

Автор признает существование активных центров. «Кажется невероятным, пишет Г. М. Шваб, чтобы вся поверхность катализатора была активна». Это замечание интересно в связи с дискуссией, имевшей место сравнительно недавно среди советских химиков и нашедшей отражение в сборнике «Гетерогенный катализ» (Госхимиздат, 1955).

Изложение методов оценки энергии активации сделано с позиций Эйринга и Гиршфельдера. На основании своих исследований по каталитической активности сплавов, произведенных в 1946 г., Шваб приходит к выводу, что энергия активации растет с ростом концентрации электронов, и большое значение энергии активации указывает на высокую степень заполнения зоны Бриллюэна. Таким образом при образовании ковалентной связи между металлическим катализатором и атомами реагента электроны должны быть поделены между ними (стр. 42).

Очень содержательна статья Треннелла «Вклад Баландина в теорию гетерогенного катализа».

Вместе с примечаниями А. А. Баландина она дает ясное представление о концепциях теории мультиплетов, породившей огромное число исследований и вызвавшей оживленные дебаты о роли геометрического фактора и принципах структурного соответствия.

Нельзя не пожалеть вместе с автором примечаний о том, что Треннелл не коснулся энергетической стороны теории мультиплетов, хотя к моменту написания статьи уже многое было сделано в этом направлении. Треннелл очень обстоятельно сопоставляет данные опыта и расчетов, особенно расчетов Тейлора, говорящие и за и против теории А. А. Баландина.

Примечания автора мультиплетной теории носят, как правило, критический дискуссионный характер и, несмотря на краткость, очень полезны. Было бы неплохо, если бы и к другим статьям давались столь же детальные комментарии.

Не вполне ясно, однако, отношение А. А. Баландина к взглядам Даудена, Элея и Купера на роль незаполненных мест в d-слое (примечание на стр. 60). Следует ли считать, что объяснение, основанное на наличии у меди заполненного d-слоя, и объяснение, в котором принято, что у меди «неблагоприятны энергетические условия», исключают друг друга, или это толкование, сделанное, так сказать, «на разных языках».

В статье Р. Гриффита обсуждается значение геометрического фактора для определения свойств поверхности катализатора.

Автор рассматривает гидрирование ненасыщенных молекул, синтезы на основе водяного газа, деструктивное гидрирование, ароматизацию алифатических углеводородов, реакции гетероциклических соединений и окисление окиси углерода.

Везде последовательно приводятся данные, доказывающие зависимость активности от геометрии поверхности катализатора, а также роль двухточечной адсорбции. В заключение автор обращает внимание на необходимость более глубокого теоретического исследования каталитических свойств окислов и сульфидов. Он подчеркивает также важность изучения природы связи между адсорбированной молекулой и катализатором. Этому вопросу, однако, в статье Гриффита не уделено места.

Интересна статья Мэкстэда об отравлении катализаторов. Данные о влиянии электронной конфигурации молекул яда на его токсичность приводят автора к выводу, что химическая природа связи яд — катализатор(металл) относятся к донорно-акцепторному типу. Возникновение такой связи обусловлено заполнением d дефектов, в зоне металла.

Далее описываются проблемы детоксикации и регенерации катализаторов, имеющие очевидную практическую ценность, и затрагивается вопрос о токсичности ионов металлов в связи с их электронной структурой. После очень краткого обзора отравляющего действия молекул с кратной связью и различных форм кривых отравления (главным образом по работам Хэррингтона и Райдила) автор переходит к изложению своих работ, проведенных им совместно с Эвансом о влиянии нетоксических структур, соединенных с токсическим атомом серы, в которых эти исследователи дали наглядную иллюстрацию так называемого «якорного эффекта».

Интересны также данные о «благоприятном отравлении», т. е. случай, когда яд дает возможность изолировать промежуточные продукты.

В статье Д. Элея по каталитической активации водорода освещаются, как это с самого начала отмечает автор, главным образом работы Кэмбриджской школы Райдила.

Этот автор полагает, что каталитическая реакция происходит между газом, хемсорбированным на катализаторе, и другим газом, адсорбированным над ним в виде истинного ван-дер-ваальсового слоя, либо на промежутках хемсорбированного слоя (стр. 152).

Д. Элей считает, что механизм Лэнгмюра —Гиншельвуда справедлив только при относительно высоких температурах.

В теоретической части этой статьи интересно изложение вопроса о типе связи в адсорбированной пленке. Автор придает значение работе Леннарда-Джонса, показавшего, что атом, адсорбированный на металлической поверхности, нарушает периодическое потенциальное поле, создает локальный уровень энергии в поверхности металла, причем электрон в этом уровне может обмениваться с электроном адсорбированного атома, образуя гомеополярную связь. Эти идеи очень близки к известным идеям Тамма о поверхностных уравнениях и более поздним исследованиям Ф. Ф. Волькенштейна.

Элей, в частности, полагает, что π-электроны, адсорбированные молекулой этилена, могут входить в электронное облако металла.

Вопросу об адсорбции водорода катализаторами-металлами посвящена статья О. Бика, в которой автор затрагивает много раз обсуждавшуюся проблему об однородности катализаторов. Анализ экспериментального материала по исследованию теплот адсорбции водорода на напыленных вольфрамовых пленках, проволоках и порошках приводит автора к выводу, что эти поверхности гомогенны в отношении теплот адсорбции и заполнения, но гетерогенны для гидрирования этилена, поскольку активность по отношению к гидрированию зависит от параметра решетки кристалла.

Бик считает, что гетерогенность по теплотам адсорбции чистых поверхностей металлов, может быть объяснена взаимодействием адсорбированных атомов друг с другом (т. е. представляет собой «индуцированную гетерогенность»).

В небольшой статье Дж. Хэлси о роли неоднородности поверхности при адсорбции высказывается точка зрения, согласно которой в физической картине адсорбции имеет значение как взаимное притяжение адсорбированных частиц, так и реально существующая неоднородность поверхности.

В статье Ч. Кембола указано на большое значение энтропии адсорбции, знание этой величины дает возможность оценить, в какой степени адсорбированные молекулы могут двигаться поступательно по поверхности. Этот вопрос представляет интерес в связи с развивавшейся Н. И. Кобозевым концепцией о миграционных областях на поверхности катализатора.

Автор указывает на значение симметрии адсорбированных молекул, которое во многих случаях определяет величину подвижности. Явления диссоциации и ассоциации при локализированной адсорбции также могут быть обнаружены при помощи энтропии.

В большой статье Хилла «Теория физической адсорбции» автор останавливается главным образом на статистико-термодинамической теории физической адсорбции. Описывается физическая адсорбция молекул, не взаимодействующих между собой на поверхности, адсорбция с взаимодействием молекул, полимолекулярная адсорбция и термодинамика адсорбции.

Автор, к сожалению, почти не рассматривает проблемы хемосорбции, но сжатое и содержательное изложение теории физической адсорбции представляет для физикохимиков большой интерес.

Очень полезна также статья П Эмметта об измерении величин поверхности катализатора, в которой автор, являющийся одним из творцов метода БЭТ, тщательно анализирует возможности этого метода. Статья Еллинека и Фанкухена о рентгеновском исследовании твердых катализаторов носит главным образом практический характер.

В статье Селвуда «Магнетизм и структура твердых катализаторов», написанной крупным авторитетом в области магнетохимии, читатель найдет разнообразный и интересный материал в мало изученной, но перспективной области магнетохимии катализаторов. Селвуду удалось выяснить, что валентность адсорбированного иона существенно зависит от природы адсорбента; он обнаружил также признаки несомненного взаимодействия между ионами металла в адсорбционном слое по мере повышения поверхностной концентрации адсорбированных ионов.

При помощи магнитного метода можно установить, например, какое число положительных ионов окружает данный положительный ион (в частности, число ионов железа, ближайших к данному иону железа в его полуторном окисле).

Несколько менее ясны результаты в исследовании параллелизма между каталитической активностью и магнитными свойствами, однако вопрос этот настолько труден, что при современном состоянии магнетохимии можно ожидать его решения только для частных случаев, в которых употребляются катализаторы одного определенного типа.

Э. Уиллер в статье «Скорость реакции и избирательность в порах катализатора» дает обзор исследований кинетики реакций в твердых катализаторах пористой структуры; он указывает, что пора катализатора фактически является микроскопическим проточным реактором (стр. 482) и что обычные характеристики катализаторов, касаю-

щиеся величины их активности или энергии активации, не имеют определенного значения, если не указана средняя величина пор катализатора.

Как известно, круг затронутых Уиллером вопросов детально разрабатывался рядом советских химиков и привлекает сейчас большое внимание; можно думать, что ряд выводов, сделанных без должного учета микроструктуры катализатора будет пересмотрен.

Обстоятельные статьи вышеупомянутых авторов несомненно давали бы более правильные представления о действительном положении той или иной области катализа и о перспективах развития этих областей, если бы авторы попытались охарактеризовать наряду с исследованием школы А. А. Баландина также и результаты работ других советских школ.

Однако, если исключить статью Трэпнелла, то в остальных 13 статьях мы найдем не более трех-четырех ссылок на работы советских исследователей; в то же время было бы крайне полезно сопоставить данные, приведенные в отдельных работах Мэкстеда, Элея, Хилла, Эмметта, Селвуда с исследованиями Н. И. Кобозева, Г. К. Борескова, С. З. Рогинского, Ф. Ф. Волькенштейна, А. В. Киселева и др.

С другой стороны, просматривая сборники Advances in Catalysis невольно приходишь к выводу, что Издательству иностранной литературы стоило бы подумать о переводе на русский язык и статей, касающихся проблем гомогенного катализа, мало освещаемых в нашей обзорной литературе.

Л. А. Николаев

ХРОНИКА

ОТ КОМИССИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРИ ОХН АН СССР

К СВЕДЕНИЮ НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ, ВЕДУЩИХ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕРМОХИМИИ

Подкомиссия по экспериментальной термохимии Международного союза по чистой и прикладной химии (УИРАС) начала с 1955 г. издавать специальные выпуски малотиражного издания: «Thermochemical bulletin», в котором помещаются краткие аннотации о выполненных или намеченных к выполнению в лабораториях различных стран мира работах по экспериментальной термохимии.

Отделение химических наук АН СССР получило от УИРАС второй выпуск этого бюллетеня, изданный в марте 1956 г., и приглашение ко всем термохимикам СССР принять участие в издании этого бюллетеня, опубликовывая в нем аннотации о своих работах.

Отделение химических наук АН СССР приняло это предложение. По поручению ОХН, комиссия по химической термодинамике обращается ко всем научным работникам, ведущим экспериментальные термохимические работы, с просьбой прислать для опубликования в бюллетене краткие аннотации о выполненных за последнее время и еще не опубликованных работах с кратким изложением использованной методики и полученных результатов. Опубликованы могут быть также и темы работ, намеченные к проведению или проводящиеся в настоящее время. Все присылаемые материалы должны иметь согласие дирекции учреждения на их опубликование.

Все материалы для термохимического бюллетеня просим направлять в адрес:

Москва В-234, Ленинские горы, Химический факультет МГУ, Термохимическая лаборатория им. В. Ф. Лугинина, профессору С. М. Скуратову.

Комиссия предпринимает шаги к размножению выпусков термохимического бюллетеня и рассылке их научным учреждениям Советского Союза.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

к XXX тому за 1956 г.

Абрамова Т. М., см. Бродский А. И.
Абраров О. А., см. Соловьева З. А.
Авгуль Н. Н., Березина Г. И., Киселев А. В., Лыгина И. А. Теплота адсорбции паров гексана на сажах. Термодинамика и адсорбционные силы. 2106.
Авербух Б. Д., Чуфаров Г. И. Влияние добавок окислов металлов на восстановление Mn_3O_4 углеродом. 1739.
Авраменко Л. И., Колесникова Р. В. О механизме образования перекиси водорода из атомов и радикалов. 763.
— Реакции атомов кислорода с этиленом. 581.
Азимов М., см. Семенченко В. К.
Акимов И. А. О механизме сенсибилизации внутреннего фотоэффекта иодистых солей серебра и таллия органическими красителями. 1007.
Акишин П. А., Панченков Г. М., Васильев Н. Н., Никитин О. Т. Изотопный анализ Ca, Sr, Ba при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов. 1387.
— **Спиридонов В. П., Наумов В. А.** IV. Электронографическое исследование строения молекулы ZnF_2 (письмо в редакцию). 951.
— — **Рамбиди Н. Г.** Электронографическое исследование строения молекул. III. Галогениды кадмия. 155.
Татевский В. М., Рамбиди Н. Г., Мезенцова Н. Н., Левина Р. Я. Спектры комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов. 660.
—, см. Панченков Г. М.
Александров А. В., Синицын В. И., Чмутов К. В. Простое устройство для регулировки температуры криостата (методы и техника физико-химического исследования). 204.
Алексеев Н. Г., Прохоров В. А. Дифференциальное фотореле для термостата (методы и техника физико-химического исследования). 1144.
Альтшулер О. В., см. Чижиков Д. М.
Ашрханов Х. И., Гурвич И. Г., Матизен Э. В. По поводу статьи В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем» (дискуссия). 1158.
Андрианова Т. И., Тодес О. М. Кинетика каталитического окисления этилена на серебре. 522.
Андрущенко Н. К. К вопросу о толщине первичных окисных пленок на алюминии и железе (письмо в редакцию). 1900.
—, см. Шишаков Н. А.
Аникин А. Г. Сварка тонких термопар коротким импульсом тока (методы и техника физико-химического исследования). 685.
Антинин Л. Н. Высокотемпературный алюминиево-кислородный гальванический элемент (письмо в редакцию). 1425.
— Зависимость потенциалов разряда катионов алюминия и натрия от состава криолитного расплава. 1767.
— **Холманских Ю. Б., Важенин С. Ф.** Применение полярографа для автоматической записи поляризационных кривых в расплавленных солях (методы и техника физико-химического исследования). 1672.
Антипина Т. В., Синицина М. Д. Дегидратация этилового спирта при повышенных давлениях. 2478.
Антонова И. Н., см. Клейменов Н. А.
Астахов К. В., Вереникин В. Б. О книге Ан. Н. Несмеянова, В. М. Баранова, К. Б. Заборенко, Н. П. Руденко и Ю. А. Приселкова. Практическое руководство по радиохимии (библиография). 2368.
— **Вереникин В. Б., Зимин В. И.** Рецензия на книгу «Методы работы с применением радиоактивных индикаторов» (библиография). 957.
Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. II. Электровосстановление кислорода. 2294.
— — Электровосстановительные процессы на окисленной стали. III. Электровосстановление окислов железа. 2525.
Ахумов Е. И., Розен Б. Я. Рецензия на «Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водносолевых систем» (рецензия). 1682.
Аэров М. Э., см. Оттесен Б. В.

Багдасарьян Х. С. О пропорциональности термохимических отклонений от аддитивности и энергий сопряжения (письмо в редакцию). 470.
Багров Н. Н., Веркин Б. И., Долгополов Д. Г. Определение коэффициента диффузии в жидкости методом насыщения из газовой фазы (письмо в редакцию). 476.
Базаров И. П. О некоторых противоречиях в теории Эренфеста о фазовых переходах второго рода (письмо в редакцию). 1177.

Баландин А. А., Толстопятова А. А. Кинетическое определение энергий связи как подход к теории подбора катализаторов. I. Методика исследования и опыты с окисью хрома. 1367.
— III. Сравнение результатов для окиси хрома. 1636.
Барановски Б. Последствия истолкования явлений термической диффузии в металлах по И. А. Одингу (дискуссия). 696.
Бартенев Г. М., Рейтлингер С. А., Рубинштейн Б. Е. Газопроницаемость и температуры стеклования полимеров. 532.
Басевич В. Я., Соколик А. С. О роли распространения пламени в процессе сгорания в дизеле. 729.
Бахарева И. Ф., см. Степухович А. Д.
Бацанов С. С. Вычисление электронной поляризуемости атомов. 2640.
—, **Пахомов В. И.** Новые методы количественного изучения водородной связи. 1. Молярные объемы. 142.
Белькевич П. И. Критические замечания к статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ» (дискуссия). 706.
Беляев И. Н. К вопросу о диаграмме состояния системы CoO — B_2O_3 (письмо в редакцию). 1419.
Бергман А. Г., см. Лесных Д. С.
Березина Г. И., см. Авгуль Н. Н.
Беркенгейм Т. И., см. Богданов Г. А.
Бескова Г. С., см. Ивановский Ф. П.
Бобович Я. С., Тулуб Т. П. Некоторые новые данные о спектрах комбинационного рассеяния двухкомпонентных стекол (письмо в редакцию). 1679.
Богданов Г. А., Беркенгейм Т. И., Прохорова И. К. Перекисные продукты в катализе H_2O_2 солями бария и молибдена II. 1223.
— —, **Щербинин В. А.** Дополнительные материалы к теории совместного действия катализаторов в растворе. 1. Промежуточные продукты при катализе H_2O_2 солями кальция и молибдена. 889.
—, **Рубинштейн Б. Е.** К теории совместного действия катализаторов в растворе. III. Кинетика каталитического разложения перекиси водорода при совместном действии сульфата меди и хромата калия. 1473.
Бокуть Б. В., см. Фишер И. З.
Болдырев В. В. Влияние величины навески на время задержки вспышки оксалатов и фульминатов ртути и серебра. 1088.
—, **Сакович Г. В.** Поплавковые весы для изучения кинетики реакций с участием твердых веществ (письмо в редакцию). 1416.
Бондаренко Н. И., см. Мигаль П. К.
Боресков Г. К. К вопросу о величине поверхности и каталитической активности платины, нанесенной на силикагель. (Замечания в связи с ответом Н. И. Кобозева) (Дискуссия). 704.
—, **Слинько М. Г., Чесалова В. С.** Удельная каталитическая активность платины. II. Реакция взаимодействия кислорода с водородом. 2787.
—, см. Гербурт-Гейбович
—, см. Чесалова В. С.
Борисова Т. И., см. Елина Л.М.
—, см. Лаптева К. А.
Бродский А. И., Фоменко А. С., Абр
мова Т. М. Изучение коррозии металл
при помощи тяжелого изотопа кислор
да. 1. Влажная атмосферная коррози
железа. 676.
Броунштейн Б. И., см. Хачкурузов Г. А
Бундель А. А. Кислород как активато
цинкосульфидных люминофоров. 246
— Образование цинкосульфидных люм
нофоров при отсутствии плавней и стро
ние свечения. 2260.
Бушманов Б. Н. Серийное выращиван
монокристаллов металлов из распла
(методы и техника физико-химическо
исследования). 1668.
Бык С. Ш., Строителева Р. Г. Фазовы
равновесия в системе фенол-изопропи
бензол в присутствии α-метилстирол
2451.
—, **Шербак Л. И.** Равновесие жидкость
пар системы фенол — метилэтилкето
56.
— —, **Строителева Р. Г.** Фазовые равн
весия в системе фенол-вода-метилэти
кетон. II. 305.

Важенин С. Ф., см. Антипин Л. Н.
Вайсберг С. Э., см. Варшавский Я. М.
Вальнев П. Е. Фотодесорбция и фотоди
социация молекул, адсорбированны
металлами. 1308.
Вартанян А. Т. Академик А. Н. Терен
(к 60-летию со дня рождения). 962.
— Взаимодействие между твердыми сло
ми красителей и парами воды при темп
ратурах выше 100°. 424.
— Спектры поглощения возогнанных сл
ев красителей. 1028.
—, **Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эман**
эль Н. М. Кинетические особенност
окисления *н*-декана после прохожден
начальной макроскопической стад
превращения катализатора. 665.
—, **Майзус З. К., Эмануэль Н. М.** Кин
тическая характеристика гидроперекис
как промежуточных продуктов реакц
окисления *н*-декана. 856.
—, О последовательности образования пр
дуктов окисления *н*-декана. 862.
Варшавский Я. М., Калиначенко В.
О расчетах результатов опытов по изото
ному обмену водорода. 1376.
— —, **Вайсберг С. Э., Шатенштейн А.**
Определение коэффициента распредел
ния дейтерия при изотопном обме
водорода между нафталином и бром
тым дейтерием. 1647.
—, см. Калиначенко В. Р.
—, см. Шатенштейн А. И.
Васенин Р. М. Зависимость перенапряж
ния от материала электрода. 629.
Васильев А. Г., см. Измайлов Н. А.
Васильев В. П., см. Яцимирский К.
Васильев Н. Н., см. Акишин П. А.
—, см. Панченков Г. М.
Васильев С. С. Кинетика возбужден
молекул электромагнитными и механ
ческими волнами. II. Расчет коэффицие
та структурного усиления процесс
возбуждения электромагнитными волнам
молекул, входящих в состав элемента
ных структурных ансамблей. 2456.

— О роли электронных и акустических колебаний в кинетике возбуждения молекул в электрических разрядах. 2204.
Веденеев В. И., Воеводский В. В. Энергия разрыва C—Cl — связей в различных хлоридах. 789.
Великовский А. С., см. Саввина Я. Д.
Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С. К вопросу о метастаннате свинца $PbSnO_3$. 1324.
Вереникин В. Б., см. Астахов К. В.
Верещагин Л. Ф., Воронов Ф. Ф. Изменение температуры плавления твердого аммиака при высоких давлениях. 329.
Веркин Б. И., см. Багров Н. Н.
Вертебный П. Я., см. Калинин И. А.
Веселовский В. И., см. Рабинович И. Б.
Винник М. И., Круглов Р. Н., Чирков Н. М. Функции кислотности водных растворов бромисто-водородной и соляной кислот. 827.
Винтайкин Е. З., см. Корнев Ю. В.
Владимиров Л. П. Быстрые методы приближенного и точного расчета равновесия (методы и техника физико-химического исследования). 1396.
Воеводский В. В., Кабачник М. И. О конкурирующих реакциях, протекающих при участии изомерных активных частиц (письмо в редакцию). 945.
—, см. Веденеев В. И.
—, см. Казанский В. Б.
—, см. Калиненко Р. А.
—, см. Чирков Н. М.
Войткович С. А., см. Серпинский В. В.
Воляк Л. Д. Теплота испарения, как функция удельного объема фаз. 2244.
Воронков М. Г., см. Рыскин Я. И.
Воронов Ф. Ф., см. Верещагин Л. Ф.
Высоцкий З. З., Поляков М. В. К вопросу о приготовлении специфических адсорбентов (письмо в редакцию). 1901.

Гаврилов Л. К., см. Есин О. А.
Галушко В. П., см. Емельяненко Г. А.
—, см. Кричмар С. И.
Гантмахер А. Р., см. Липатова Т. Э.
Гатовская Т. В., см. Каргин В. А.
Гейдельберг Э. П., см. Наумов А. И.
Геллер Б. А. Концентрирование тяжелого изотопа азота термодиффузией. 1871.
Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Темкин М. И. Кинетика распада муравьиной кислоты в средах H_2SO_4 — H_2O и P_2O_5 — H_2O. 2267.
Герасимов В. В., Розенфельд И. Л. Электрохимическая защита дуралюмина. 1816.
Гербурт-Гейбович Е. В., Боресков Г. К. Температурная зависимость скорости окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах. 1801.
Герович М. А., см. Фрумкин А. Н.
Герц И. Г., Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности вблизи критических точек жидких бинарных систем. 2424.
Гинзбург В. И. Электрохимическое исследование коррозионного поведения алюминиевой бронзы в серной кислоте. 1932.
Годнев И. Н., Свердлин А. С. О равновесии изомеров дихлорбензола (письмо в редакцию). 1185.
Голубева Н. К., см. Самсонов Г. В.
Голубенкова Л. И., см. Каргин В. А.
—, см. Слонимский Г. Л.
Голутвин Ю. М. О теплотах образования в бинарных неорганических системах (письмо в редакцию). 232.
—. О теплотах образования в бинарных системах с металлическим характером связи (письмо в редакцию). 2607.
— О теплотах образования силицидов титана. 2251.
Гоникберг М. Г., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Дьячковский Ф. С., Лихтенштейн Г. И., Опекунов А. А. Исследование влияния растворителя на скорость реакции изотопного обмена $C_3H_7J + J^{*-}$ при давлениях до 2500 *кг/см*². 784.
Горбачев С. В. К теории концентрационной поляризации (дискуссия). 1151.
— Расчет концентрационной поляризации при нестационарном режиме электролиза. 1484.
—, **Грабова Е. И.** Рефрактографический метод исследования процессов диффузии и применение его к исследованию диффузионного растворения $CuSO_4$. 1228.
—, **Юркевич Ю. Н.** Поляризация при электрокристаллизации никеля из растворов $NiCl_2$ в водно-спиртовых смесях. 922.
— —. Сочетание концентрационной, химической и фазовой поляризаций (дискуссия). 1880.
Горбунова К. М., Попова О. С. Внутренние напряжения в электролитических осадках. 1. Напряжения в осадках цинка. 269.
—, см. Полукаров Ю. М.
Гохштейн Я. П. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии ионов свинца и кадмия в водных растворах KCl и KNO_3 различной концентрации. $D_{Cd^{2+}}$ в 0,1 М H_2SO_4. Проверка уравнения Шевчика для максимального тока осциллографической волны. 1584.
Грабова Е. И., см. Горбачев С. В.
Грацианский Н. Н., Калюжная П. Ф. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. II. Система Mg—Cd. 1267.
—, **Каплан М. Л.** Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. 1. Система In—Pb. 651.
Гречный Я. В. О модифицировании сплавов эвтектического типа. 391.
— О структурообразовании при эвтектической кристаллизации двойных сплавов. 184.
Гриценко Т. М., Медведев С. С. Кинетика и механизм процессов полимеризации инициированных окислительно-восстановительными системами. I. О различных механизмах инициирования процессов полимеризации в водных растворах перекисными соединениями. 1238.
— — II. Полимеризация метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты в водных растворах в присутствии некоторых окислительно-восстановительных систем. 1513.
Гродштейн А. Е., см. Самсонов Г. В.

Громаков С. Д. Методы расчета свойств тройных систем по опытным данным для двойных систем. 2373.
— Методы расчета свойств четверных систем по данным для двойных систем. 2621.
Губанов В. П., см. Махлис А. И.
Гурвич Л. В., Коробов В. В. Вычисление термодинамических функций двухатомных газов с учетом возбуждения электронных состояний молекул. 2794.
Гурвич И. Г., см. Амирханов Х. И.
Гуреев А. А., Саблина З. А. К вопросу о механизме каталитического действия металлов при окислении топлив, содержащих непредельные углеводороды. 2022.
Гуренков Б. С. Адсорбционные потенциалы концентрированных растворов неорганических кислот. 1830.
Гурьянова Е. Н., Кузина Л. С. Дипольные моменты производных дитиокарбаминовых кислот. 616.

Давиденко Н. К. Совещание по применению меченых атомов в химии комплексных соединений (хроника). 2127.
Давидчук Л. Я. и **К. В. Чмутов.** Простой индикатор радиоактивности. 2807.
Давтян О. К., см. Овчинникова Е. Н.
Дамаскин Б. Б., см. Николаева Н. В.
Девятых Г. Г., Зорин А. Д. Определение относительных давлений паров $C^{13}H_4$ и O_2^{18} методом релевской дистилляции. 1133.
Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетические особенности окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта. 2327.
—, О механизме катализа стеаратом кобальта в начальный период окисления циклогексана. 2499.
Дерягин Б. В., см. Кротова Н. А.
Дерягина О. Г., см. Томашов Н. Д.
Довженко Ф. П. Применение Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидких смесей (Письмо в редакцию). 2596.
Докукина А. Ф., Катон М. М., Крюкова К. Н., Минеева О. К., Парибок В. А. О зависимости между строением и способностью к полимеризации замещенных стиролов. 190.
Долгополов Д. Г., см. Багров Н. Н.
Долов М. А. Поверхностное натяжение стекла при температуре размягчения. 1579.
Дубинин М. М. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. I. Анализ различных методов вычисления распределения объема пор. 1652.
—, **Жуковская Е. Г.** II. Сравнение различных методов вычисления распределения по размерам объема и поверхности пор сорбентов на типичном экспериментальном материале. 1840.
Дубовицкий Ф. И., Кузьмина М. Ф. Индуцированное окисление окиси углерода. 837.
Дьячковский Ф. С., см. Гоникберг М. Г.
Дяткина М. Е., см. Шварц Б. Н.

Европин В. А., Кульякова Н. В., Темкин М. И. Кинетика взаимодействия углекислого газа с углем и изотопный обмен. 348.
Евсеев А. М. О поляризации спиртов в неполярных растворителях. 1067.
Евтихеев Л. Н., см. Нефедов В. Д.
Елина Л. М., Борисова Т. И., Филиппов Т. С. О механизме электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком платиновом электроде. II. Исследование процесса окисления хлор-иона методом переменных токов. 1282.
Елович С. Ю., Маторина Н. Н. Изучение комплексообразовательной хроматографии с применением меченых атомов. 1. Теоретические основы и изотерм ионного обмена Co^{2+} и Fe^{2+}. 69.
— II. Физико-химическая характеристика цитратных и оксалатных комплексов железа (II) и кобальта (II) методами ионного обмена. 383.
Емельяненко Г. А. Выбор системы знаков для эдс и электродного потенциала (письмо в редакцию). № 12.
—, **Галушко В. П.** Нестационарные процессы при электролизе медных и никелевых растворов. 1710.
Ениколопян Н. С. К теории вырожденного разветвления. 1. Кинетические уравнения реакций с вырожденными разветвлениями. 769.
—, см. Кармилова Л. В.
Еремин Е. Н., Мальцев А. Н. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. 1. Опыты в широком сосуде с воздухом. 1615.
— Термодинамически равновесные концентрации окиси азота (письмо в редакцию). 1179.
—, см. Кобозев Н. И.
Ершова Н. П., см. Панченков Г. М.
Есин О. А. Электрохимия расплавленных окислов (обзор). 3.
—, **Гаврилов Л. К.** Электродная поляризация в расплавленных силикатах и образование двухвалентного кремния. 374
—, см. Попель С. И.
Ефимов Е. А., Изгарышев Н. А. Влияние степени окисления платинового анода на кинетику электрохимического выделения кислорода в растворах серной кислоты. 1606.
—, см. Изгарышев Н. А.
Ефремова Г. Д., см. Кричевский И. Р.

Жданов Г. С., см. Веневцев Ю. Н.
Женевская М. Г., см. Бреслер С. Е.
Жиленков И. В. Диэлектрические свойства адсорбированной на силикагеле воды в диапазоне звуковых частот. 2519.
Жук Н. П. К механизму газовой коррозии стали (письмо в редакцию). 1173.
Жуковская Е. Г., см. Дубинин М. М.
Журина М. Н., Трапезникова О. Н. Вращение молекулярных групп и температурная зависимость фотоэластического коэффициента некоторых полимеров 2190.
Жуховицкий А. А., см. Туркельтауб Н. М.
Заалишвили Ш. Д. Вторые вириальные коэффициенты для газовых растворов (письмо в редакцию). 1891.

Зайденман И. А. Еще раз о статье Е. А. Кневского (письмо в редакцию). 212

— О статье Е. А. Каневского (письмо в редакцию). 2124.
Зайцева Н. И., см. Фридляндер И. Н.
Заливчий В. Н., см. Кошкин Н. И.
Затеев Б. Г., см. Шушунов В. А.
Звиададзе Г. Н., см. Чижиков Д. М.
Звонкова З. В. Кристаллическое строение молекулярных и комплексных соединений таллия. 340.
Зебрева А. И., Козловский М. Т. Электрохимическое исследование медно-цинковых амальгам. 1553.
Зимаков П. В. Опытное подтверждение наличия оксониевой формы окиси этилена в водных растворах (письмо в редакцию). 1904.
Зимин В. И., см. Астахов К. В.
Зипир А. Д., см. Кошкин Н. И.
Знаменский Н. Н. К вопросу о кинетике взаимодействия озона с резиной. 1092.
Зорин А. Д., см. Девятых Г. Г.
Зрелов В. Н., см. Чертков Я. Б.
Зульфугаров З. К., Топчиева К. В. Каталитическая активность и структурные характеристики алюмомагнийсиликатных катализаторов. 2011.
Иванов Т. Ф. Разрушение водонефтяных эмульсий в неоднородном магнитном поле (письмо в редакцию). 2593.
Ивановский Ф. П., Кальварская Р. С., Бескова Г. С., Соколова Н. П. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов. 1. Исследование механизма каталитического гидрирования сероуглерода и тиофена. 1860.
— II. Исследование реакций изотопного обмена. 2353.
— III. Исследование сульфидированного катализатора. 2555.
— Равновесие в системе пирротин — сероводород — водород. 2740.
Изгарышев Н. А., Ефимов Е. А. Исследование зависимости кинетики выделения кислорода на гладком платиновом аноде от концентрации серной кислоты. 1805.
—, см. Ефимов Е. А.
Измайлов А. В. Влияние температуры на скорость электрохимических процессов (письмо в редакцию). 2813.
— К вопросу связи между электропроводностью и вязкостью водных растворов сильных электролитов. 2599.
Измайлов Н. А. Диссоциация электролитов в растворах. 2164.
— Заметка о лекциях академика П. А. Ребиндера (хроника). 2133.
—, Васильев А. Г. Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов. II. Поведение стеклянного электрода в щелочной области. 1500.
Ивиц В. И. Обоснование понятия энтропии как функции состояния. (Письмо в редакцию). 2361.
Ифа Б. З., см. Несмеянов Ан. Н.
Ифа З. А., см. Фрумкин А. Н.
Ибакчи А. М. Действие γ-излучения Co^{60} на концентрированные водные растворы хлористого калия (письмо в редакцию). 1906.
Кабачник. М. И., см. Воеводский В. В.
Кабанов В. Я., см. Несмеянов Ан. Н.
Каганер М. Г. Изотермический дроссель-эффект и уравнение состояния газов с полярными молекулами. 2691.
Каданер Л. И. Аналитический метод расчета распределения тока на электродах. 1560.
— Расчет распределения тока на электродах при помощи конформных отображений. 1760.
—, Масик А. Х. Механизм электролитического осаждения металла на пассивированную поверхность. 1983.
Казанская Н. В., см. Каштанов Л. И.
Казанский В. Б., Мардалейшвили Р. Е., Струнин В. П., Воеводский В. В. Определение константы скорости диссоциации водорода на поверхности палладия из данных по диффузии через палладий. 821.
Казарновский И. А., Липихин Н. П., Тихомиров М. М. Изотопный обмен кислорода между свободным гидроксильным радикалом и водой (письмо в редакцию). 1429.
Калиначенко В. Р., Варшавский Я. М., Шатенштейн А. И. Методика изучения реакций изотопного обмена водорода в среде жидкого бромистого дейтерия (методы и техника физико-химического исследования). 1140.
—, см. Варшавский Я. М.
—, см. Шатенштейн А. И.
Калиненко Р. А., Воеводский В. В. Окисление пропана в присутствии брома. Роль поверхности. 537.
Калинин И. А., Вертебный П. Я. Расчет физической дозы γ-излучения. 1. Доза от точечного источника. Определение толщины защиты (методы и техника физико-химического исследования). 457.
Кальварская Р. С., см. Ивановский Ф. П.
Калюжная П. Ф., см. Грацианский Н. Н.
Каневский Е. А. По поводу письма Ю. А. Зайденмана (письмо в редакцию). 1184.
Каплан Е. Г., см. Степухович А. Д.
Каплан М. Л., см. Грацианский Н. Н.
Капустинский А. Ф. О соотношениях между теплотами образования (методы и техника физико-химического исследования). 1410.
—, Липилина И. И., Самойлов О. Я. Золотой калориметр для работ по термохимии растворов с термометрической чувствительностью в 0,00005°. Исследование теплоемкости растворов иодистого цезия с точностью до 0,03% 896.
—, Рузавин И. И. Теплопроводность водных растворов электролитов. II. Кажущиеся моляльные теплопроводности. Механизм теплопроводности. 548.
Карапетянц М. Х. Методы сравнительного расчета тепловых эффектов. 1. 593.
— II. 1104.
— О двух методах сравнительного расчета свойств веществ (письмо в редакцию). 1420.
— Приближенный метод расчета критических температур и давлений. 2118.

Каргин В. А., Гатовская Т. В. Сорбция гидрированных мономеров аморфными полимерами в стеклообразном состоянии. 2051.
— Сорбция низкомолекулярных веществ аморфными полимерами в высокоэластическом состоянии. 1852.
—, **Слонимский Г. Л., Голубенкова Л. И.** Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. 1. Исследование резолов. 2435.
—, **Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., Резцова Е. В.** К вопросу о механизме текучести структурирующихся полимеров (письмо в редакцию). 1903.
—, см. Липатов Ю. С.
—, см. Маркова Г. С.
—, см. Слонимский Г. Л.
Карлышева К. Ф., см. Шека И. А.
Кармилова Л. В., Еникопян Н. С., Налбандян А. Б. Исследование кинетики начальной стадии окисления метана, катализированного окисью азота. 798.
Карякин А. В. Фотореакция обратимого выцветания красителей, адсорбированных на микропористом стекле. 986.
—, см. Никитин. В. А.
Касаткина И. А. Научно-техническая конференция в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева (хроника). 1916.
Катаева Л. М. Полиморфные превращения в жидкой монохлоруксусной кислоте. 645.
Качинская О. Н. Напряженность циклов в лактамах по данным теплот сгорания (письмо в редакцию). 235.
Качурин Л. Г. Об одном уравнении флуктуационной теории фазовых превращений. 2137.
Кацапов В. И., см. Нефедов В. Д.
Каштанов Л. И., Казанская Н. В. К вопросу о механизме ингибирования процесса окисления сульфита натрия. 1707.
— — — ингибиторного действия. II. 2384.
Кириллова Ю. М., см. Кротова Н. А.
Кирш И. В., см. Мохов Н. В.
Киселев А. В., Ковалева Н. В. О природе адсорбции паров воды активным углем. 2775.
—, **Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С.** Адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование изменений структуры алюмосиликатных катализаторов. 2149.
Никитин Ю. С., Эльтеков Ю. А. Усиление адсорбции органических веществ из водных растворов при сужении пор активных углей. 334.
—, **Плашова В. В.** Адсорбция смеси толуол—гептан на окисленной и графитированной саже. 2610.
—, **Шикалова И. В.** Адсорбция жирных спиртов и фенолов из водных растворов на сажах. 94.
—, см. Авгуль Н. Н.
Клейменов Н. А., Антонова И. Н., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Окисление метана атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона. 794.
Климов К. И., см. Чертков Я. Б.
Клочков В. П. Измерение упругости паров некоторых замещенных фталимидов (письмо в редакцию). 2823.
Клюева О. А., см. Шигорин Д. Н.
Кнорре Д. Г. Кинетика конденсации оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином в водноспиртовых растворах. 753.
—, см. Вартанян Л. С.
Княжева В. М., см. Колотыркин Я. М.
Кобозев Н. И. О расчетном методе М. Х. Карапетьянца (дискуссия). 464.
Кобозев Н. И. Ответ Г. К. Борескову (дискуссия). 700.
—, **Некрасов Л. И., Еремин Е. Н.** Физикохимия концентрированного озона. 1. О синтезе высшей перекиси H_2O_4 при помощи концентрированного озона. 2580.
—, см. Крылова И. В.
Ковалева Н. В., см. Киселев А. В.
Коган Е. А., см. Ярым-Агаев Н. Л.
Кожевников Н. Н. Запись малых интервалов температур на потенциометре ЭПП-09 (методы и техника физико-химического исследования). 1392.
Кожеуров В. А. О химической теории строения шлаков. 295.
Козловский М. Т., см. Зебрева А. И.
Колачев Б. А., см. Петров Д. А.
Колесникова Р. В., см. Авраменко Л. И.
Колотий А. А. Потенциометрическое исследование расплавленных систем, состоящих из галогенидов серебра и галогенидов натрия. 508.
Колотилова Т. Г., см. Степухович А. Д.
Колотыркин Я. М., Княжева В. М. К вопросу об электрохимическом поведении металлов в условиях пассивации. 1990.
Комаров В. С., см. Старобинец Г. Л.
Комская Н. Ф., Слонимский Г. Л. О взаимной растворимости полимеров. 1. Физико-механические свойства резин, полученных на основе комбинации различных каучуков. 1529.
—, см. Слонимский Г. М.
Константинов В. А., см. Фридляндер И. Н.
Копелиович И. М., см. Палатник Л. С.
Коробов В. В., см. Гурвич Л. В.
Корнев Ю. В., Винтайкин Е. З. Изучение сублимации серебра методом радиоактивных индикаторов и при помощи масс-спектрометра. 1540.
Корпусова Р. Д., см. Николаев Л. А.
Котляр С. Я., см. Цветков В. Н.
Котон М. М., см. Докукина А. Ф.
Кочергин С. М., Никулин В. Н. Ориентация кристаллитов в электролитически осадках олова. 1727.
—, см. Никулин В. Н.
Кошкин Н. И., Заливчий В. Н., Зипир А. Д. Исследование поглощения ультразвука в орто- и метаксилолах (письмо в редакцию). 230.
Красновский А. А. Запасание энергии света при фотохимических реакциях хлорофилла и его аналогов. 968.
Кричевский И. Р., Ефремова Г. Д. Установка с визуальным наблюдением для исследования фазовых равновесий и объемных соотношений в газовых и жидких системах (методы и техника физико-химического исследования). 1877.
—, **Цеханская Ю. В.** Диффузия и растворение в жидких растворах в критической области. 2315.

Кричмар С. И., Галушко В. П. О подавлении структурного травления при электрохимической полировке. 577.
—, **Шапунов Л. А., Галушко В. П.** О дифференциальной емкости медных анодов в H_3PO_4. 1452.
Кроль И. К., см. Степухович А. Д.
Кротов И. В. О составе ржавчины, образующейся на железе в контакте с водой и воздухом. 1696.
Кротова Н. А., Кириллова Ю. М., Дерягин Б. В. Исследование влияния химического строения на адгезию. 1921.
Круглов Р. Н., см. Винник М. И.
Крылова И. В., Кобозев Н. И. Магнетохимия активных центров. 1. Каталитические свойства атомной и кристаллической фазы металлических катализаторов. 2077.
— III. Магнитное исследование фотографического процесса. 2483.
— **Шехобалова В. И., Кобозев Н. И.** Катализ и люминесценция. II. Катализ и тушение в сверхразведенных слоях. 2282.
Крюкова А. А., Лошкарев М. А. О природе тормозящего действия поверхностно-активных веществ на электродные процессы. I. Разряд одновалентных ионов. 2236.
Крюкова К. Н., см. Докукина А. Ф.
Крюкова Т. А. Торможение тангенциальных движений поверхности капли ртути зарядами двойного электрического слоя и форма полярографической кривой. 1792.
Ксенжек О. С. О перенапряжении при выделении хлора в изоэлектронных системах (дискуссия). 2812.
Кузина Л. С., см. Гурьянова Е. Н.
Кузьмина М. Ф., см. Дубовицкий Ф. И.
Кулешова Н. М. Апрельское общемосковское собрание химиков. (хроника). 2616.
Кулькова Н. В., см. Европин В. А.
Курбатов Л. Н. Поверхностное химическое соединение кремнезема с метанолом и его фотодиссоциация. 1062.
Ландау А. И., см. Палатник Л. С.
Лаптева К. А., Борисова Т. И., Слинько М. Г. Адсорбция водорода на платиноволотых сплавах. 61.
Лебедев В. П., см. Стрельникова Ж. В.
Лебедев Ю. Л., см. Панченков Г. М.
Левина Р. Я., см. Акишин П. А.
Левкоев И. И., см. Покровская К. И.
Леонтьев Е. А., см. Киселев А. В.
Лепинь Л. К., Нургалиева М. Н., Страхова Г. В. Поверхностные реакции. V. Сорбция ионов серебра беззольным углем и углем, покрытым пленкой металлического серебра. 286.
Лесных Д. С., Бергман А. Г. О взаимной растворимости некоторых солей лития и серебра в расплавах. 1959.
Липатов Ю. С., Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Исследование ориентации в высокополимерах. 1. Аморфные полимеры. 1075.
— II. Кристаллические полимеры. 1202.
Липатова Т. Э., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Совместная карбониевая полимеризация ненасыщенных соединений. 1. Исследование совместной полимеризации изопрена со стиролом. 1753.
Липилина И. И., см. Капустинский А. Ф.
Липихин Н. П., см. Казарновский И. А.
Лихтенштейн Г. И., см. Гоникберг М. Г.
Лопаткин А. А., см. Стрельникова Ж. В.
Лосев В. В. К вопросу об анодном растворении амальгамы цинка (дискуссия). 1402.
Лошкарев М. А., см. Крюкова А. А.
Лукьянович В. М., см. Киселев А. В.
Луцкий А. Е. Молекулярные постоянные и физические свойства жидкостей. III. Температуры кипения. 396.
— О парахоре как критерии строения и состояния молекул. 1547
— О свободном объеме жидкостей. 487.
Лучинский Г. П. Физико-химическое исследование системы H_2O — SO_3. 1. Равновесие паровой и жидкой фаз в системе H_2O — SO_3. 1207.
Лыгина И. А., см. Авгуль Н. Н.
Любошиц Н. Ю., см. Серпинский В. В.
Майзус З. К., см. Вартанян Л. С.
Маклаков А. М. Колебания диффузионных пламен, возникающих при ламинарном режиме истечения горючего (письмо в редакцию). 708.
Макушенко В. М., см. Махлис А. И.
Малинский Ю. М. О влиянии малых количеств одного из компонентов на механические свойства сополимера. 934.
Мальцев А. Н., см. Еремин Е. Н.
Мардалейшвили Р. Е., см. Казанский В. Б.
—, см. Реутов О. А.
Маркевич А. М. О применении метода раздельного калориметрирования в условиях ламинарного газового потока (на примере реакции распада озона). 735.
—, см. Клейменов Н. А.
Маркевич С. В. По поводу одного уравнения кинетики реакций твердых веществ (дискуссия). 688.
Марков Б. Ф. Вычисление термодинамических констант ненасыщенных галогенидов по э.д.с. и температурному коэффициенту химических цепей и цепей Даниеля — Якоби. 1537.
Маркова Г. С., Садовская Г. К., Каргин В. А. Изменение инфракрасных спектров поглощения при размягчении и затвердевании кристаллических и аморфных полимеров. 437.
Марковская А. Г., см. Реутов О. А.
Маринин В. А. Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в глицерине. 129.
Мартинец Н. В. К 100-летию первых исследований в России по электрохимической защите металлов от морской коррозии. 2612.
Маршаков И. К., см. Розенфельд И. Л.
Масик А. Х., см. Каданер Л. И.
Маслов П. Г., Маслов Ю. К методам графического определения теплоемкостей органических соединений. 2444.
Маслов Ю., см. Маслов П. Г.
Матизен Э. В., см. Амирханов Х. И.
Маторина Н. Н., см. Елович С. Ю.
Маурина А. Г., см. Панченков Г. М.
Махлис А. И., Макушенко В. М., Губанов В. П. Об увеличении чувствительности промышленных образцов автоматических самопишущих электронных по-

тенциометров (методы и техника физико-химического исследования). 2585.
—.— —. О применении промышленных образцов автоматических самопишущих электронных потенциометров в качестве прецизионных приборов в физико-химических исследованиях (методы и техника физико-химического исследования). 202.
Медведев С. С., см. Гриценко Т. М.
—, см. Липатова Т. Э.
Мезенцова Н. Н., см. Акишин П. А.
Мельников Н. П., Цырлин Ю. А. Равновесие пар — жидкость в системе вода — муравьиная кислота. 2290.
Мигаль П. К., Турьян Я. И., Бондаренко Н. И. Полярографическое поведение иона водорода в различных индивидуальных и смешанных растворителях. 1. Растворы в воде, в метиловом спирте и в смесях CH_3OH+H_2O. 2003.
— II. Растворы в этаноле, бутаноле, ацетоне и в их смесях с водой. 2301.
Миллер В. Б., см. Гоникберг М. Г.
—, см. Нейман М. Б.
Миндович Е. Я. Термический анализ и рентгеноструктурное исследование аддитивных соединений пикриновой кислоты с циклическими углеводородами. 1082.
Минеева О. К., см. Докукина А. Ф.
Михайлов В. А. Диэлектрическая насыщаемость полярных жидкостей (письмо в редакцию). 2602.
Михайлов Н. Г. Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов (письмо в редакцию). 466.
Михайлов Н. В., см. Шигорин Д. Н.
Мищенко К. П., Подгорная Е. А. Сольватация ионов в растворах электролитов. IV. Правило термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского и теплота сольватации протона. (Письмо в редакцию). 468.
Моисеев В. Д., см. Панченков Г. М.
Морачевский А. Г., см. Сторонкин А. В.
Мохнаткин М. П. Дифференциальные уравнения фазовых превращений (письмо в редакцию). 2825.
— Об одном случае фазовых равновесий (в связи с λ-переходами) (письмо в редакцию). 1889.
— Термодинамика и сверхпроводимость (в связи с теорией фазовых переходов второго ряда) (письмо в редакцию). 1413.
Мохов Н. В., Кирш И. В. Рентгенографическое исследование системы фенол — вода. 1319.
Мюллер Р. Л. О химических структурах тугоплавких стекол (дискуссия). 1146.

Набоков В. С., Палеолог Е. Н., Томашев Н. Д. Адсорбционный метод определения пористости защитных пленок на металле. 2705.
Налбандян А. Б., см. Кармилова Л. В.
—, см. Клейменов Н. А.
Натансон Г. Л. Баллоэлектрические явления при распылении водных растворов органических соединений. 2662.
Натансон С. В., см. Покровская К. И.
Наумов А. И., Гейдельберг Э. П. Определение константы равновесия реакции взаимодействия дициклогексиламина с аммиака (письмо в редакцию). 2126.
Наумов В. А., см. Акишин П. А.
Наумова В. В., см. Туркельтауб Н. М.
Находнова А. П. Электропроводность окислов металлов II группы периодической системы Д. И. Менделеева. 1469.
Нейман М. Б., Миллер В. Б., Шаповалов Ю. М. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. IV. Исследование радикально-цепных реакций изотопного обмена иодистых алкилов с элементарным иодом. 492.
—, **Феклисов Г. И.** Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. V. Образование ацетальдегида и окислов углерода при окислении бутана. 1126.
—, см. Гоникберг М. Г.
Некрасов В. В., см. Чернева Е. П.
Некрасов Л. И., Скороходов И. И. О существовании высшей перекиси водорода (письмо в редакцию). 1189.
—, см. Кобозев Н. И.
Непорент Б. С. К вопросу о строении сплошных спектров сложных молекул. 1048.
Несмеянов Ан. Н., Иофа Б. З., Стрельникова А. А., Фирсов В. Г. Измерение давления насыщенного пара твердых сплавов методом радиоактивных индикаторов. 1250.
—, **Кабанов В. Я., Трусов Ю. П., Прилова М. М.** Исследование изотопного обмена брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными. 566.
Нефедов В. Д., Евтихеев Л. Н. Обогащение радиоактивных изотопов сурьмы методом отдачи при помощи трифенилфторсурьмы. 2090.
—, **Кацапов В. И.** Исследование сокристаллизации в системах, включающих ртуть органические соединения. 2771.
—, **Синотова Е. Н., Кацапов В. И.** Обогащение радиоактивных изотопов ртути. 1867.
—, **Фролов Н. Я.** Изучение изотопного обмена в системе CH_3HgBr — $HgBr_2$ — C_2H_5OH. 2356.
Никитин В. А., Сидоров А. П., Карякин А. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения. 117.
Никитин Е. Е., см. Степухович А. Д.
Никитин О. Т., см. Акишин П. А.
—, см. Панченков Г. М.
Никитин Ю. С., см. Киселев А. В.
Николаев Л. А. Рецензия на книгу. Катализ. Вопросы теории и методы исследования (библиография). 2833.
—, **Корпусова Р. Д.** Каталитическое действие комплексных соединений меди на реакцию окисления полифенолов (письмо в редакцию). 2831
—, **Папко С. И.** К вопросу об исследовании кинетики реакций струйным методом

(методы и техника физико-химического исследования). 2582.
Николаева Н. В., Дамаскин Б. Б. Механизм влияния ионов щелочных металлов на процесс электроосаждения меди (дискуссия). 1676.
Николаева М. И., Шлыгин А. И. Изучение процесса спекания платинированной платины электрохимическими методами. III. Термическая обработка в атмосфере азота. 1727.
Никулин В. Н., Кочергин С. М. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. 1. Восстановление кислорода на олове. 2337.
—, см. Кочергин С. М.
Новаковский В. М. К вопросу о равновесном и стационарном потенциале водородного катода в условиях неводородной атмосферы (дискуссия). 691.
— Об условиях электрохимического равновесия в системе метан — электролит (письмо в редакцию). 2820
Нургалиева М. Н., см. Лепинь Л. К.

Овчинникова Е. Н., Давтян О. К. Об окислении сернистого ангидрида на активированном угле жидкостно-контактным методом. 1735.
Опекунов Л. А., см. Гоникберг М. Г.
Орехов В. Д., см. Чернова А. И.
Орлов В. Ю., Туницкий Н. Н. О температурной зависимости коэффициента разделения изотопов азота при химическом обмене между аммиаком и раствором нитрата аммония. 2085.
Ормонт Б. Ф. О некоторых недостатках развития химической термодинамики фаз переменного состава (письмо в редакцию). 1896.
Смирнова В. И. О некоторых требованиях к современному рентгеновскому фазовому анализу систем, содержащих фазы переменного состава (письмо в редакцию). 2588.
—, см. Смирнова В. И.
Осипов О. А., Шеломов И. К. Диэлектрическая проницаемость и средние дипольные моменты двойных жидких систем. 608.
Оттесен Б. В., Аэров М. Э. Получение концентратов N^{15} на каскадной установке методом химического обмена. 1356.

Павлов Б. В., см. Шантарович П. С.
Павлуцкая Т. И., см. Розенфельд И. Л.
Павлюченко М. М. Ответ Б. В. Ерофееву на замечания к статье «Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел» (дискуссия). 1169.
— П. И. Белькевичу на его «Критические замечания» (дискуссия). 1678.
— С. В. Маркевичу (дискуссия). 1400.

Палатник Л. С. Применение обобщенного правила центра тяжести к исследованию многокомпонентных эвтектических сплавов. 1438.
—, **Копелиович И. М.** Топоаналитическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных эвтектических систем. 1948.
—, **Ландау А. И.** Топологическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и их неузловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях разделения 1. 2399.
Палеолог Е. Н., см. Набоков В. С.
Панченков Г. М., Акишин П. А., Васильев Н. Н., Никитин О. Т., Моисеев С. Д. Изотопный анализ щелочных элементов при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов. 1380.
—, **Моисеев В. Д.** Концентрирование изотопов C^{13} и O^{18} в окиси углерода методом термодиффузии. 1662.
— Масс-спектрометрический изотопный анализ фтористого бора. 1118.
—, **Лебедев Ю. А.** Разделение изотопов бора термодиффузией. 2347
—, **Семиохин И. А., Маурина А. Г., Ершова Н. П.** Разделение стабильных изотопов углерода методом противоточного химического обмена в газовой фазе. 1. 2070.
—, **Третьякова В. С.** Кинетика последовательной гетерогенной реакции первого порядка в потоке. 500.
—, см. Акишин П. А.
Папко С. И., см. Николаев Л. А.
Парибок В. А., см. Докукина А. Ф.
Пахомов В. И., см. Бацанов С. С.
Петров Д. А. О реальном распределении примесей в кристаллах, получаемых методом вытягивания из расплава, и о возможностях развития этого метода. 50.
—, **Колачев Б. А.** Использование процессов кристаллизации для получения ультрачистых веществ. 2340.
Петровский Ю. В., см. Фастовский В. Г.
Пешкин М. А. О роли автотурбулизации в процессе распространения пламени в двигателе (письмо в редакцию) 474.
Платова В. В., см. Киселев А. В.
Подгорная Е. А., см. Мищенко Ю. П.
Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И. Изучение процессов восстановления и электровосстановления аллилового спирта на платинированной платине. 1521.
Покровская К. И., Левкоев И. И., Натансон С. В. О комплексных соединениях полиметиновых красителей с ионами серебра. 1. Об образовании серебряных комплексов карбо- и поликарбоцианинами. 161.
Полукаров Ю. М., Горбунова К. М. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. 1. Методы расчета сдвига потенциала разряда ионов за счет энергии смещения при образовании сплава. 515.
— Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. II. Исследование смещения потенциалов разряда ионов при образовании сплава. 871.
— III. Об условиях сближения потенциалов выделения металлов за счет энергии, выделяющейся при образовании сплава. 878.
Поляков М. В., см. Высоцкий З. З.
Померанцев Ю. И., см. Шейнкер Ю. Н.
Попель С. И., Есин О. А. Поверхностное натяжение простейших оксидных систем. 1193.
Попова О. С., см. Горбунова К. М.

Поспелова И. Н., Раков А. А., Пшежецкий С. Я. Электрохимическое исследование свойств поверхностных соединений кислорода на серебре. 1433.
Поспехов Д. А. К вопросу о классификации чистых жидкостей (письмо в редакцию). 1186.
— Об аддитивности логарифма вязкости у двойных жидких систем (письмо в редакцию). 228.
Привалова М. М., см. Несмеянов Ан. Н.
Прилежаева Н. А. Фотохимический распад паров бензола и его производных. 1044.
Проскурнин М. А., см. Чернова А. И.
Прохоров В. А., см. Алексеев Н. Г.
Прохорова И. К., см. Богданов Г. А.
Пурмаль А. П. Энергия активации радикальных реакций. 172.
Путилова И. Н. Афонский С. И. Физическая и коллоидная химия (библиография). 1908.
Пуцейко Е. К., Теренин А. Н. Влияние паров и газов на внутренний фотоэффект фталоцианинов, содержащих различные металлы. 1019
Пшежецкий С. Я,, см. Поспелова И. Н.

Рабинович И. Б., Веселовский В. И. Фотоэлектрохимическое исследование оксидированных хрома, никеля и хромо-никелевой стали в щелочном растворе. 313.
Раков А. А., см. Поспелова И. Н.
Рамбиди Н. Г., см. Акишин П. А.
Рачинский В. В., Тодес О. М. Теория динамики ионного обмена. III. Динамика и кинетика ионного обмена при линейной изотерме. 407.
Резцова Е. В., см. Каргин В. А.
Рейтлингер С. А., см. Бартенев Г. М.
Рекашева Т. Н. Металлическая модель в применении к молекуле акролеина. 1278.
Реутов О.А., Марковская А. Г., Мардалейшвили Р. Е. Кинетика разложения двойных диазониевых солей типа $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\ YC_6H_4N_2Cl$ порошком железа. 2533.
Рихтер А. Ф. Линейные соотношения А. А. Дибровы в изоэлектронных системах (дискуссия). 2808.
Рогинский С. З., Третьяков И. И. Исследование адсорбции простых газов на металлических монокристаллах при помощи эмиссионного микроскоп — проектора. 2539.
Розен Б. Я., см. Ахумов Е. И.
Розенталь К. И., см. Яковлева Е. И.
Розенфельд И. Л., Маршаков И. К. Механизм щелевой коррозии железа в растворах хлористого натрия. 2724.
—, **Павлуцкая Т. И.** О соотношении между поляризационным и омическим сопротивлениями в локальных элементах, работающих под тонкими слоями электролитов (письмо в редакцию). 1427.
, см. Герасимов В. В.
Розловский А. И. Горение смесей окиси азота с водородом. 1. Кинетика реакции в пламени. 912.
II. Механизм реакции в пламени. 1444.
К вопросу об абсолютных значениях скорости реакции в пламени. 251.
— Кинетика и механизм разложения окиси азота. 1349.
— Кинетика темновой реакции хлороводородной смеси. IV. Кинетика и механизм реакции в пламени. 2713.
— III. Нормальное горение хлороводородных смесей. 2489.
— О структуре фронта пламени. 483.
Ройх И. Л. Влияние последующего нагревания фотослоя при действии окисляющегося на воздухе металла и паров перекиси водорода (письмо в редакцию). 954.
Россихин В. С., Цикора И. Л. Механизм образования некоторых радикалов в высокочастотном разряде. 453.
Ротт Л. А. Уравнение состояния сжатого газа (письмо в редакцию). № 12.
Рубинштейн Б. Е. Зависимость энергии активации реакции от концентрации катализатора. 2039.
— см. Бартенев Г. М.
— см. Богданов Г. А.
Рузавин Н. П., см. Капустинский А. Ф.
Рустамов Х. Р., Чирков Н. М. Алкилирование бензола олефинами. III. Алкилирование бензола бутиленом. 20.
— О поглощении бутилена серной кислотой. 261.
Рыскин Я. И., Воронков М. Г. Молекулярная ассоциация и колебательные спектры силанолов. 2275.

Саблина З. А., см. Гуреев А. А.
Саввина Я. Д., Великовский А. С. Равновесие жидкость — пар в бинарных системах метана с углеводородами различных групп. 1596.
Садовская Г. К., см. Маркова Г. С.
Сакович Г. В., см. Болдырев В. В.
Самойлов О. Я. Структуры некоторых жидкостей. 1. О результатах изучения структур одноатомных жидкостей. 241.
— см. Капустинский А. Ф.
Самсонов Г. В. Теплоты образования боридов некоторых переходных металлов. 2057.
—, **Голубева Н. К.** Некоторые закономерности и механизм окисления твердых тугоплавких соединений титана. 1258.
—, **Гродштейн А. Е.** Некоторые свойства гексаборидов щелочно-редкоземельных металлов. 379.
— см. Уманский Я. С.
Саясов Ю. С. О кинетике последовательных реакций различного порядка (дискуссия). 1404.
Свердлин А. С., см. Годнев И. Н.
Свинцова Л. Г., см. Харин А. Н.
Семенченко В. К., Азимов М. Диэлектрическая проницаемость двойных жидких систем в критической области. 2228.
— — Фазовые переходы второго рода и критические явления. VII. Диэлектрическая проницаемость системы нитробензол — гексан в критической области. 1821.
Семиохин И. А., см. Панченков Г. М.
Серпинский В. В., Войткевич С. А., Любошиц Н. Ю. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. V. 177.
Серпухова Л. Н., см. Толмачев В. Н.

Сидоров А. Н. Исследование адсорбции на пористом стекле при помощи инфракрасных спектров поглощения. 995.
—, см. Никитин В. А.
Синицын В. И., см. Александров А. В.
Синицина М. Д., см. Антипина Т. В.
Синотова Е. Н., см. Нефедов В. Д.
Скороходов И. И., см. Некрасов Л. И.
Славянский В. Т. Изучение расслоения в системе Na_2O — Na_2SO_4 — B_2O_3 при 1200°С II. 2248.
— О взаимодействии расплавленных борнобариевого и борнонатриевого стекол с сернистым газом. 2046.
Слинько М. Г., см. Боресков Г. К.
—, см. Лаптева К. А.
Слонимский Г. Л., Каргин В. А., Голубенкова Л. И. Исследование процесса отверждения фенольно — формальдегидных резольных смол. II. Исследование резитолов. 2656.
—, **Комская Н. Ф.**, О взаимной растворимости полимеров. II. Вязкость смесей каучуков и поведение их растворов. 1746.
—, **Струминский Г. В.** О взаимной растворимости полимеров. IV. Влияние плотности упаковки молекул полимеров на их взаимную растворимость. 2144.
—, см. Каргин В. А.
—, см. Комская Н. Ф.
—, см. Липатов Ю. С.
—, см. Струминский Г. В.
Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. Границы гомогенности и зависимость термодинамических и некоторых других свойств карбидных фаз тантала от их состава и строения. 1327.
Смирнова И. И. Об энергии активации термического распада перманганата калия. 2649.
Соголова Т. И., см. Каргин В. А.
Соколик А. С., см. Басевич В. Я.
Соколов С. Н. Экспериментальные исследования физических свойств паров силикона. 2734.
Соколова Н. П., см. Ивановский Ф. П.
Соловьев Ю. И. О неопубликованной работе В. А. Кистяковского «Гипотеза планка — Аррениуса» (хроника). 1910.
Соловьева З. А., Абраров О. А. Влияние кислотности раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля. 1572.
Спиридонов В. П., см. Акишин П. А.
Сгаробинец Г. Л. Сорбция бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. 1. Изотермы эффективной сорбции. 1626.
— III. Моделирование систем полимер — растворитель — нерастворитель. 2029.
—, **Комаров В. С.** Сорбция бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. II. Применимость законов Д. П. Коновалова и правила М. С. Вревского к равновесию полимер — бинарный раствор. 1771.
Степанов Б. И. К теории цветности органических соединений. II. 34.
Степанова Г. Н., см. Топчиева К. В.
Степухович А. Д. Кинетика инициирования и механизм крекинга парафиновых углеводородов. 556.
— Равновесие в реакциях присоединения и замещения H — и CH_3 — радикалов с непредельными и предельными углеводородами. 2387.
—, **Бахарева И. Ф.** Ответ на замечания Ю. С. Саясова (дискуссия). 1407.
—, **Каплан Е. Г.** Кинетика и механизм распада углеводородов. II. Инициирование крекинга этана добавками азометана. 928.
—, **Колотилова Т. Г.** Кинетика и механизм распада углеводородов. XII. Влияние циклогексана на кинетику и механизм крекинга газообразных алканов. 1975.
—, **Кроль И. К.** Кинетика и механизм распада углеводородов. VIII. Влияние добавок бутиленов на кинетику крекинга газообразных алканов. 1718.
—, **Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм распада углеводородов. III. Инициирование крекинга бутана добавками азометана. 1281.
Столяров Е. А., Тодес О. М. Влияние состава и условий приготовления сплавов никеля с алюминием на свойства получаемого из них скелетного катализатора. 23.
Сторонкин А. В. Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа (дискуссия). 206.
—, **Морачевский А. Г.** О равновесии раствор — пар в системе бензол — циклогексан — изопропиловый спирт. 1297.
Страхова Г. В., см. Лепинь Л. К.
Стрельников А. А., см. Несмеянов Ан. Н.
Стрельникова Ж. В., Лопаткин А. А., Лебедев В. П. Термическая активация и дезактивация адсорбционных платиновых катализаторов при разложении перекиси водорода. 639.
— платиновой черни при разложении перекиси водорода. 196.
Строителева Р. Г., см. Бык С. Ш.
Струминский Г. В., Слонимский Г. Л. О взаимной растворимости полимеров. III. Теплоты смешения полимеров. 1941.
—, см. Слонимский Г. Л.
Струнин В. П., см. Казанский В. Б.
Суский Л. Электродвижущая сила элементов $Pb|PbCl_2|Cl_2$ и $Pb|PbCl_2$ — NaCl 50 мол.%$|Cl_2$ в расплавленном состоянии. 1853.
Суслов Б. Н. Рецензия на сборник «Применение ультраакустики к исследованию вещества» (библиография). 717.

Тагиров Р. Б. К существованию радикала HO_2 (письмо в редакцию). 949.
Татевский В. М., см. Акишин П. А.
—, см. Шахпаранов М. И.
Темкин М. И., Фрумкин А. Н. Замечание о зависимости водородного перенапряжения от природы катода в связи с работой Рюши и Делахея (дискуссия). 1885.
— К статье О. М. Полторака «Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике (дискуссия). 1162.
—, см. Гельбштейн А. И.
—, см. Европин В. А.
Теренин А. Н. см. Пущейко Е. К.
Титов В. А., см. Фрейман Л. И.
Тихомиров М. В., см. Казарновский И. А.

Тодес О. М., см. Андрианова Т. И.
—, см. Рачинский В. В.
—, см. Столяров Е. А.
Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н. Спектрофотометрическое исследование равновесий в водных растворах, содержащих ванадат аммония и перекись водорода. 134.
Толстопятова А. А., см. Баландин А. А.
Томашов Н. Д., см. Набоков В. С.
Топчиева К. В., Юн-Пин К., Степанова Г. Н. Парофазная этерификация уксусной кислоты и диэтилового эфира на окисных контактах. 2308.
—, см. Зульфугаров З. Г.
Торопов А. П., Якубов А. М. К вопросу о выборе фона для анодной полярографии в неводных растворителях. 1702.
Трапезникова О. Н., см. Журина М. Н.
Третьяков И. И., см. Рогинский С. З.
Третьякова В. С., см. Панченков Г. М.
Трусов Ю. П., см. Несмеянов Ан. Н.
Тулуб Т. П., см. Бобович Я. С.
Туницкий Н. Н., см. Орлов В. Ю.
—, см. Чернева Е. П.
Туркельтауб Н. М., Шварцман В. П., Наумова В. В., Жуховицкий А. А. Об определении термического уравнения адсорбции хроматографическим методом. 417.
Турьян Я. И. К термодинамическому истолкованию полярографических потенциалов полуволны простых ионов металлов (письмо в редакцию). 709.
—, см. Мигаль П. К.

Уманский Я. С., Самсонов Г. В., Некоторые кристаллохимические особенности силицидов переходных металлов. 1526.
Урбах В. Ю. О характере фазового превращения у галогенидов аммония (письмо в редакцию). 217.

Фастовский В. Г., Петровский Ю. В. Исследование равновесия жидкости и пара в системе аргон-азот. II. 76.
— —. в системе O_2—Kr. 589.
Федосов А. И. Влияние поверхностно-активных веществ на движение капель в жидкостях (письмо в редакцию). 223.
—. Термокапиллярное движение. 366.
Феклисов Г. И., см. Нейман М. Б.
Филатов И. Г. Рецензия на «Краткий справочник физико-химических величин» (библиография). 237.
Филатова Н. В., см. Чмутов К. В.
Филиппов Л. П., см. Герц И. Г.
Филиппов Т. С., см. Елина Л. М.
—, см. Яковлева Е. И.
Финкельштейн А. И. Спектры поглощения и комбинационного рассеяния кетона Михлера и парадиметиламинобензальдегида. 2061.
Фирсов В. Г., см. Несмеянов Ан. Н.
Фишер И. З., Бокуть Б. В. Молекулярные функции распределения двухфазной системы. 2547.
—, простая модель переходного слоя жидкость пар. 2747.
Фоменко А. С., см. Бродский А. И.
Фрейман Л. И., Титов В. А. Торможение электродиффузии водорода в железо и сталь пленками некоторых металлов. 882.
Фриндлядер И. Н., Константинов В. А. Зайцева Н. И. Исследование параметра кристаллической решетки сплавов алюминий — марганец после различных видов термической обработки. 1623.
Фролов Н. Я., см. Нефедов Б. Д.
Фрумкин А. Н. К термодинамике электрокапиллярных явлений в концентрированных растворах. 2066.
—, **Иофа З. А., Герович М. А.** К вопросу о разности потенциалов на границе вода — газ. 1455.
—, см. Темкин М. И.

Харин А. Н., Свинцова Л. Г. Динамика и кинетика иода на углях из водных и спиртовых растворов. 1776.
Хачкурузов Г. А., Броунштейн Б. И. Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^2\Pi$ состоянии. 2412.
Холманских Ю. Б., см. Антипис Л. Н.
Хомутов Н. Е. Влияние собственного объема и сольватации на свойства растворенных веществ. 2016.
— О величинах радиусов гидратированных ионов. 2160.
— Рецензия на книгу H. Falkenhagen Elektrolite (библиография). 2367.

Цветков В. Н., Котляр С. Я., Исследование растворов поливинилацетата методом светорассеяния. 1100.
Цеханская Ю. В., см. Кричевский И. Р.
Циклис Д. С. О расчете летучести некоторых газов (письмо в редакцию). 1182.
— Методика исследования реакций с газообразным кислородом при давлениях до 5000 атм (методы и техника физико-химического исследования). 1670.
Цикора И. Л., см. Россихин В. С.
Цырлин Ю. А., см. Мельников Н. П.

Чанкова Е. Н., см. Афанасьев А. С.
Чернева Е. П., Некрасов В. В., Тунницкий Н. Н. Исследование кинетики ионообменной сорбции. 1. Кинетика полного обмена катионов. 2185.
Чернова А. И., Орехов В. Д., Проскурнин М. А. Сопряженные реакции при действии γ — излучения на водные растворы красителя метиланового голубого. 1343.
Чертков Я. Б., Климов К. И., Зрелов В. Н. Изменение вязкости углеводородных смесей в зависимости от их химического строения. 2428.
Чесалова В. С. Совещание по применению изотопов в катализе (хроника). 2129.
—, **Боресков Г. К.** Удельная каталитическая активность металлов. 1. Окисление двуокиси серы на платиновых катализаторах. 2560.
—, см. Боресков Г. К.
Чешко Ф. Ф. О статье Т. Н. Рекашевой «Металлическая модель в применении к молекуле хлорбензола» (дискуссия). 1883.
Чижиков Д. М., Альтшулер О. В., Звиададзе Г. Н. Об адсорбции селена на активированных углях (письмо в редакцию). 217.

Чиокхина И. Н. Уравнение для расчета теплоты образования электролитов и теплоты ионизации химических элементов. 2441.
Чирков Н. М., Воеводский В. В. Николай Николаевич Семенов — создатель теории цепных реакций (к 60-летию со дня рождения). 722.
—, см. Винник М. И.
—, см. Рустамов Х. Р.
—, см. Энтелис С. Г.
Чмутов К. В., Филатова Н. В. Гидродинамическая модель сорбционной колонны (методы и техника физико-химического исследования). 2801.
—, см. Александров А. В.
—, см. Давидчук Л. Я.
Човнык Н. Г. Полярография расплавов. 1. Предельные токи в расплавленных электролитах. 277.
Чуфаров Г. И., см. Авербух Б. Д.

Шантарович П. С., Павлов Б. В. О механизме распада метана. 811.
Шаповалов Ю. М., см. Нейман М. Б.
Шапунов Л. А., см. Кричмар С. И.
Шатенштейн А. И. По поводу статьи «Обменные реакции дейтерированных производных бензола с амидом калия в жидком аммиаке» (письмо в редакцию). 714.
—, **Калиначенко В. Р., Варшавский Я. И.** Водородный обмен между ароматическими углеводородами и жидким бромистым дейтерием. 2098.
—, см. Варшавский Я. М.
—, см. Калиначенко В. Р.
Шахпаронов М. И., Татевский В. М. К дискуссии по теории строения молекул (письмо в редакцию). 2122.
Шварц Б. Н., Дяткина М. Е. Электронные уровни свободных радикалов. 442.
Шварцман В. Ш., см. Туркельтауб Н. М.
Шейнкер Ю. Н., Померанцев Ю. И. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. 1. Инфракрасные спектры и строение оксипроизводных N-гетероциклического ряда. 79.
Шека И. А. Диэлектрические свойства комплексов галогенидов иода с некоторыми органическими соединениями. 109.
—, **Карлышева К. Ф.** Дипольный момент и диэлектрическая постоянная никотина. 1316.
Шеломов И. К., см. Осипов О. А.
Шехобалова В. И., см. Крылова И. В.
Шигорин Д. Н. Об электронной модели химического строения молекул. 2753.
—, **Михайлов Н. В., Клюева О. А.** Изучение строения полипептидной цепи методом инфракрасных спектров поглощения. 1591.
Шикалова И. В., см. Киселев А. В.
Шишаков Н. А., Андрущенко Н. К. Окисные пленки на магнии. 1966.
Шлыгин А. И., см. Николаева М. И.
—, см. Подвязкин Ю. А.
Шугам Е. А. Текстура слоев силена, полученных электролизом. 1732.
Шушунов В. А., Затеев Б. Г. Изотопный обмен углерода между твердыми карбонатами лития, натрия, калия и бария и газообразной двуокисью углерода. 321
Щеглова Г. Г., см. Гельбштейн А. И.
Щербак А. И., см. Бык С. Ш.
Щербинин В. А., см. Богданов Г. А.

Эльтеков Ю. А., см. Киселев А. В.
Эмануэль Н. М. Окисление жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами в начальный период развития процесса. 847.
—, см. Вартанян Л. С.
—, см. Денисов Е. Т.
Энтелис С. Г., Чирков Н. М. Адсорбция хлористого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты 2568.

Юн-Пин К. см. Топчиева К. В.
Юркевич Ю. Н., см. Горбачев С. В.

Яковлева Е. И., Розенталь К. И., Филиппов Т. С. О механизме электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком Pt-электроде. 1. Изучение кинетики реакций электрохимического окисления Cl'- и ClO'_3 — ионов методом анодной полярографии. 937.
Якубов А. М., см. Торопов А. П.
Якубсон С. И. О статье М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева (дискуссия). 698.
Ярым-Агаев Н. Л., Коган Е. А. Новый метод определения состава насыщенного пара. 2510.
Яцимирский К. Б. Об измерении антропии при ионных реакциях в растворах. 1689.
—, **Васильев В. П.** К термохимии пирофосфатных комплексов в растворе. 901.
— —. Определение констант нестойкости комплексов путем калориметрического измерения pH раствора. 28.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

к XXX тому за 1956 г.

Адгезия
— влияние функциональных групп на величину. 1921.
— — химического строения. 1928
Адсорбционные
— изотермы жирных кислот на саже. 96.
— — пропилового, бутилового и гексилового спиртов на канальной саже. 98.
— — резорцина, гидрохинона и флороглюцина на канальных сажах. 100.
— — фенола на канальных сажах. 99.
Адсорбционный
— слой на электроде, торможение реакции. 2236.
Адсорбция
— аммиака на пористом стекле. 1001.
— бутана на силикагеле. 419.
— водорода на золоте. 66.
— — на платине. 63.
— — на Pt — Au — сплавах. 61.
— воды на микропористом стекле. 119.
— — на пористом стекле. 998.
— газов на металлических монокристаллах. 2539.
— ионов калия на стекле Юза. 1503.
— — кальция и брома, зависимость от pH. 1507.
— — натрия на стекле Юза. 1502.
— — цезия на стеклянных пластинках. 1505.
— кислот на границах раствор ртуть и раствор воздух. 1836.
— метанола на пористом стекле. 996.
— — на пористом стекле, исследование при помощи инфракрасных спектров поглощения. 995.
— органических веществ на углях, усиление при сужении пор. 334.
— определение термического уравнения хроматографическим методом, 417.
— органических соединений на пористом стекле. 1001.
— паров воды активным углем. 2775.
— селена на активированных углях. 220.
— спиртов на сажах. 337.
— — и фенолов на сажах. 94.
— Со на катионате СМ-12. 74.
— тяжелой воды на микропористом стекле. 122.
— фенола на канальной саже. 335.
— и хемосорбция сернистого газа. 1736.
— хлористого водорода и бромистого водорода растворами ортофосфорной кислоты. 2568.
Азота
— изотоп тяжелый, концентрирование. 1871.
— изотопы, зависимость коэффициента разделения от температуры. 2085.
Академик А. Н. Теренин
— (к 60-летию со дня рождения). 962.
Активация
— и дезактивация платиновой черни, термическая. 196
— кислородом 2469
Активности
— коэффициент в неводных растворах 2180.
— — шлак $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$. 5.
Активность
— алюмомагнийсиликатных катализаторов. 2011.
— галогенидов серебра в смесях Ag — Na 512.
— каталитическая, связь с тушением люминесценции. 2282.
— каталитическая, удельная платины 2787.
— платинированной платины. 1729.
— платиновой черни, влияние температуры. 198.
— платиновых катализаторов, зависимость от температуры прокаливания. 641
— платины, удельная каталитическая 2560.
— серебра, полученного термическим и фотолитическим разложением. 2083
Активные центры
— магнето-химия. 2483.
Алкилирование
— бензола бутиленом. 20.
Амальгамы
— медно-цинковые, исследование. 1553
Анализ
— изотопный масс-спектрометрический фтористого бора. 1119.
— — щелочных элементов. 1380.
— — Ca, Sr и Ba. 1387.
— кинетический схемы окисления углеводородов. 864.
— термический аддитивных соединений пикриновой кислоты. 1082.
Анод
— ртутный капельный; поведение в неводных растворах. 1703.
Ассоциация
— молекул силанола. 2275.

Библиография
— С. И. Афонский. Физическая и коллоидная химия. 1908.
— Краткий справочник физико-химических величин. 237.
— О книге А. Н. Несмеянова, В. Н. Баранова, К. Б. Заборенко, Н. П. Руденко и Ю. А. Приселкова «Практическое руководство по радиохимии». 2368.
— Рецензия на книгу Катализ. Вопросы теории и методы исследования. 2833.
— Рецензия на книгу H. Falkenhagen. Elektrolyte. 2367.
— Сборник «Применение ультраакустики к исследованию вещества». 717.
— В. И. Спицын, П. Н. Кодочигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина, З. А. Соколова. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. 957.
— Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водносолевых систем. 1682.

Валентные
— состояния атомов таллия в химических соединениях. 346.
Взаимодействие
— слоев красителей с парами воды. 433.
Водорода
— ион, поведение в водных, метанольных и смешанных растворителях. 2003.
— полярографическое исследование в различных средах. 2301.
— перекись, разложение. 196.
— — , фотохимическое разложение. 2500.
Возбуждение
— молекул электромагнитными волнами. 2456.
Восстановление
— аллилового спирта на платинированной платине. 1521.
— кислорода, зависимость от структуры и ориентации кристаллов электрода. 2337.
— — катодное. 2298.
— — сенсибилизированное хлорофиллом. 979.
— метиленового голубого под действием γ-излучения. 1346.
— окисного железа на поверхности стали. 2525
— — Mn_3O_4 в присутствии окислов. 1740.
— — — углеродом. 1739.
Вревского М. С.
— правило, применимость. 1771.
Вспышки
— оксалатов и фульминатов ртути и серебра. 1088.
Выделение
— серебра и талия на ртутном капающем электроде. 2236.
Вязкости
— коэффициент, зависимость от состава. 228.
Вязкость
— водных растворов сильных электролитов, связь с электропроводностью. 2599
— растворов полимеров. 1941.
— смесей каучуков. 1747.
— смолы, зависимость от напряжения. 2435.
— сырых резиновых смесей. 1746.
— углеводородных смесей, связь с строением. 2599.
— характеристическая, формула зависимости от молекулярного веса. 1101.

Газопроницаемость и температуры стеклования полимеров. 532.
Газы
— уравнение состояния. 2794.
Гексабориды
— щелочно-и редкоземельных металлов, свойства. 379.
Гидрирование
— сероуглерода и тиофена. 1860.
Гидроперекиси
— кинетическая характеристика. 856.
Горение
— смесей окиси азота с водородом. 912.
— хлороводородных смесей, нормальное. 2489.
Граница
— гомогенность карбидных фаз тантала. 1327.
— расслаивания в системе Na_2O — — Na_2SO_4 — B_2O_3. 2248.
— раствор—газ, влияние малых концентраций элекролитов на электрические свойства. 1460.

Давление
— насыщенного пара душистых веществ. 177.
— — — *n*-метилацентофенона, γ-фенилпропилового спирта, линалилацетата, цитраля, мускус-ксилола и бензофенона. 181.
— — — твердых сплавов, измерение. 1250.
— осмотическое сахара, расчет. 2018.
— пара-бензофенона. 180.
— — изотопных молекул кислорода, относительное. 1138
— — твердого арсенида цинка. 1255.
— — — кадмия и арсенида кадмия. 1256.
— — твердых сурьмы и цинка. 1253.
— — тяжелоуглеродного метана, относительное. 1137.
— — чистого серебра. 1541.
— паров в системе H_2O — SO_3, полное 1207.
Давления
— критические углеводородов, приближенные значения. 2218.
— H_2SO_4, H_2O и SO_3 при кипении в системе H_2O — SO_3, парциальные. 1214.
Движение
— жидкости при наличии градиента температуры. 366.
— капли в вязкой среде при наличии градиента температуры. 370.
— термокапиллярное. 366.
Дегидратация
— этилового спирта при повышенных давлениях. 2499.
Дегидрогенизация
— и дегидратация н-бутилового спирта. 1373.
— метилциклогексана. 1370.
Десорбция
— селена с углей, зависимость от температуры. 222.
Деформация
— полистирола и сополимеров стирол-

акрилонитрил, зависимость от температуры. 935.
— — — — метакриловая к-та, изотермическая. 936.
— резолов, зависимость от температуры. 2437.
Диаграмма
— кипения системы H_2O — SO_3. 1209.
— треугольная для системы фенол-вода-метилэтилкетон. 306.
Диаграммы
— кристаллизации камфоры с нафталином, бензойной кислотой и гидрохиноном. 186.
— — нафталина с камфорой и бензойной кислотой. 392.
— равновесия многокомпонентных гетерогенных систем. 2399.
— — — эвтектических систем, исследование. 1948.
Динамика ионного обмена, теория. 407.
— и кинетика адсорбции иода на углях. 1776.
Дискуссия
— Замечания о зависимости водородного перенапряжения от природы катода в связи с работой Рютши и Делахея. 1885.
— К вопросу об анодном растворении амальгамы цинка. 1402.
— — о величине поверхности и каталитической активности платины, нанесенной на силикагель (Замечания в связи с ответом Н. И. Кобзева). 704.
— — о равновесном и стационарном потенциале водородного катода в условиях неводородной атмосферы. 691.
— Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа. 206.
— Критические замечания к статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ». 706.
— К статье О. М. Полторака «Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике». 1162.
— К теории концентрационной поляризации. 1151.
— Линейные соотношения А. А. Дибровы в изоэлектронных системах. 2808.
— Механизм влияния ионов щелочных металлов на процесс электроосаждения меди. 1676.
— О кинетике последовательных реакций различного порядка. 1404.
— О расчетном методе М. Х. Карапетьянца. 464.
— О соотношениях между теплотами образования. 1410.
— О статье М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева [1]. 698.
— Т. Н. Рекашевой «Металлическая модель в применении к молекуле хлорбензола». 1883.
— Ответ П. И. Белькевичу на его «Критические замечания». 1678.
— — Г. К. Борескову. 700.
— — Б. В. Ерофееву на замечания к статье «Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел». 1169.
— — С. В. Маркевичу. 1400.
— — на Замечания Ю. С. Сиясова. 1405.
— О химических структурах тугоплавких стекол. 1146.
— По поводу одного уравнения кинетики реакций твердых веществ. 688.
— — статьи В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем». 1158.
— Последствия истолкования явлений термической диффузии в металлах по И. А. Одингу. 696.
— Сочетание концентрационной химической и фазовых поляризаций. 1880.
Диссоциация
— водорода, определение константы скорости. 821.
— солей, схема. 2171.
Диффузии
— коэффициент воды, метилового спирта, ацетамида и сахара в глицерине. 130.
— — в системе вода — триэтиламин. 2315.
— — $CuSO_4$, зависимость от концентрации. 1237.
Диффузия
— влияние критической области. 2318.
— катионов в катионит. 2185.
— растворенного вещества к движущейся капле. 224.
— $CuSO_4$. 1228.
— Pb^{2+} и Ca^{2+} в посторонних электролитах. 1585.
Диэлектрические
— постоянные и поляризация системы IBr — диоксан. 114.
— — — — ICl — диоксан. 113.
— — — — ICl — хинолин. 111.
— свойства комплексов галогенидов иода. 109.
Дроссель - эффект
— изотермический. 2691.
Дюралюмин
— электрохимическая защита. 1816.
Дюпре-Юнга
— уравнение, применение для расчета адгезии. 1926.

Емкость
— медных анодов в H_3PO_4, дифференциальная. 1452.

Жуховицкого А. А. Теории уравнения расчет поверхностного натяжения для системы вулканизат НК-растворитель-нерастворитель 2030.

Задачи
— журнала физической химии в свете решений XX съезда КПСС. 481.
Звук
— скорость распространения в водных растворах солей. 466.
γ-излучение
— действие на водные растворы красителей. 1343.
— — концентрированные водные растворы хлористого калия. 1906.
— мощность дозы от точечного источника. 457.

Изотерма
— адсорбции бутана на силикагеле. 420.
— — паров *н*-гексана на графитированной саже, абсолютная. 2106.
— ионного обмена. 69.

Изотермы
— адсорбции абсолютные бутилового, амилового и гексилового спиртов на сажах. 104.
— — — на сажах. 101.
— — — фенола, гидрохинона и флороглюцина. 106.
— — жирных кислот на саже. 96.
— — пропилового, бутилового и гексилового спиртов на канальной саже. 98.
— — резорцина, флороглюцина и гидрохинона на канальных сажах. 100.
— — статистической иода на угле. 1778.
— — фенола из водных растворов на углях. 336.
— — — на канальных сажах. 99.
— — хлористого и бромистого водорода растворами ортофосфорной кислоты. 2570.
— — этилового и пропилового спиртов на саже и угле. 338.
— сорбции и десорбции гидрированных мономеров полимерами. 2051.
— — ионов серебра углями. 288.

Изотопы
— азота, зависимость коэффициента разделения от температуры. 2085.
— C^{13} и O^{18}, концентрирование методом термодиффузии. 1662.

Калориметр
— золотой с чувствительностью в 0,00005°, устройство. 896.

Катализ
— и люминесценция в сверхразведенных слоях. 2282.
— H_2O_2 солями бария и молибдена. 1223.
— — кальция и молибдена. 889.

Катализатор
— алюмосиликатный, отравление ионами натрия. 2146.
— железо-хромовый, сульфидированный. 1861.
— никелевый скелетный, свойства. 23.
— платиновый, термическая обработка в атмосфере азота. 1729.
— сульфидированный, исследование. 2555.

Катализаторы
— алюмомагний-силикатные, активность. 2011.
— алюмосиликатные, адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование. 2144.
— ванадиевые, окисление двуокиси серы. 1801.
— платиновые адсорбционные, термическая активация и дезактивация. 639.
— в растворе, материалы к теории совместного действия. 889.

Кинетика
— адсорбции иода на угле. 1785.
— алкилирования бензола бутиленом. 21.
— взаимодействия металла со шлаком. 14.
— взаимодействия озона с резиной. 1092.
— — углекислого газа с углем. 349.
— выделения кислорода на гладком платиновом аноде. 1807.
— дегидратации этилового эфира при повышенных давлениях. 2478.
— диффузионного растворения $CuSO_4$. 1235.
— изотопного обмена бромом. 571.
— — — в системе CH_3HgBr — $HgBr_2$ — — C_2H_5OH. 2356.
— — — углеродом. 325.
— каталитического окисления этилена на серебре. 522.
— — разложения перекиси водорода сульфатом меди и хроматом кальция. 1473.
— конденсации окси-бензойных альдегидов. 753.
— кремневосстановительного процесса. 17.
— и механизм инициирования крекинга парафиновых углеводородов. 556.
— — крекинга газообразных алканов, влияние циклогексана. 1975.
— — процессов полимеризации. 1238.
— — разложения окиси азота. 1349.
— — распада углеводородов. 928. 1291.
— накопления перекисей в реакции окисления *н*-декана. 669.
— начальной стадии окисления метана, катализированного окисью азота. 798.
— обессеривания. 15.
— обесфосфоривания. 16.
— обмена катионов между раствором и катионитом. 2185.
— обогащения тяжелым изотопом азота. 1874.
— образования спиртов и карбонильных соединений при окислении *н*-декана. 665.
— — формальдегида и метилового спирта при окислении метана. 801.
— обратимого фотоокисления хлорофилла. 980.
— окисления *н*-декана молекулярным кислородом. 665.
— — пропана в присутствии брома. 539.
— окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта. 2327.
— поглощения бутилена кислотой. 266.
— полимеризации замещенных стиролов. 192.
— — метакриловой кислоты. 1242.
— — нитрила акриловой кислоты. 1243.
— последовательной гетерогенной реакции первого порядка в потоке, вывод уравнения. 500.
— разложения двойных диазониевых солей. 2533.
— — муравьиной кислоты в системе H_2SO_4 — H_2O. 2270.
— — — — — P_2O_5 — H_2O. 2269.
— — H_2O_2 солями кальция и молибдена. 891.
— распада метана при различном давлении. 813.
— — перекисных соединений. 857.
— реакции $NO+H_2$ в пламени. 912.
— реакций с вырожденным разветвлением, уравнения. 769.
— совместной полимеризации изопрена со стиролом. 1754.
— темновой реакции хлороводородной смеси. 2713.
— электрохимического выделения кислорода в растворах серной кислоты. 1606.

Колебания
— деформационные группы SiOH. 2275.

Комплексы
— железа (II) и кобальта (II) оксалатные и цитратные, физико-химическая характеристика. 383.

— пирофосфатные, термохимия. 901.
— серебряные с красителями, образование. 161.
Коновалова Д. П.
— Закон, выполнение. 1303.
— — применимость. 1771.
Константа
— ацидолиза комплекса. 72.
— — $[Co(Cit)]^{-1}$. 388.
— интегрирования уравнения изобары реакции. 1396.
— нестойкости комплексного иона $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$. 906.
— — $Ca_2P_2O_7^{2-}$. 30.
— равновесия поглощения бутилена кислотой. 265.
Константы
— обмена ионов. 75.
— нестойкости комплексов, измерение. 28.
— равновесия реакции $VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{3+} + H_2O$. 140.
— — — $VO^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows (VO \cdot H_2O_2)^{3+}$. 138.
— — — $2VO_4H_2^- + H^+ \rightleftarrows V_2O_7H_3^- + H_2O$. 137.
— — — $V_2O_7H_3^- + 3H^+ \rightleftarrows 2VO_2^+ + 3H_2O$. 136.
— термодинамические, комплексов железа (II) и кобальта (II). 389.
— — $SnCl_2$ и CuCl. 1538.
— — TlCl, вычисление. 1537.
Концентрации
— окиси азота в разряде, стационарные. 1615.
Коррозионная
— стойкость сплавов свинца и индия. 652.
— — — Mg — Cd. 1267.
Коррозия
— алюминиевой бронзы в серной кислоте. 1932.
— дуралюмина, зависимость от плотности защитного тока. 1867.
— железа, влажная атмосферная. 676.
— железных стружек в тяжелокислородной и обыкновенной воде. 680.
— «щелевая» железа. 2724.
Коэффициент
— активности шлака $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. 5.
— диффузии некоторых веществ в глицерине, зависимость от температуры. 130.
— линейного расширения гексаборидов, Ca, Ba, La и Ce. 380.
— распределения дейтерия между нафталином и бромистым дейтерием. 1649.
— *b* уравнения Тафеля, значения. 1609.
Коэффициенты
— вириальные для газовых растворов. 1891.
— поглощения γ-излучения. 462.
— фотоэластические полимеров. 2190.
Крекинг
— бутана, инициирование. 559.
— — — добавками азометана. 1291.
— бутиленов. 1723.
— изобутана, влияние бутенов. 1725.
— пропана и бутанов, влияние бутиленов. 1722.
— — и изобутанов, инициирование. 558.
— углеводородов инициированный, уравнение скорости. 562.
— этана, влияние бутиленов. 1719.
— — инициирование. 557.
— — — добавками азометана. 928.
Кремний
— двухвалентный, образование при электролизе. 374.
Криостат
— устройство для регулировки температуры. 204.
Кристаллизация
— двойных сплавов. 184.
— использование для получения ультрачистых веществ. 2340.
Кристаллы
— постоянного состава, получение. 54.
— распределение примесей. 50.

Лучепреломление
— двойное полимеров, зависимость от температуры. 2194.
Люминесценция
— алюмогеля, тушение адсорбированными платиной и серебром. 2282.
Ламинофоры
— роль плавней при образовании. 2260.
— цинксульфидные, активация кислородом. 2469.
— ZnS, $ZnS \cdot CdS$, $ZnS \cdot Ag_{1 \cdot 10^{-4}}$ и $ZnS \cdot Cu_{1 \cdot 10^{-4}}$. 2265.
Металлы
— электролитическое осаждение на пассивированную поверхность. 1983.
— электрохимическое поведение в условиях пассивации. 1990.

Метод
— адсорбционный, определение пористости пленок на металле. 2705.
— вычисления термодинамических функций двухатомных газов, формулы. 2412.
— газового инициирования жидкофазных реакций окисления, теоретическое обоснование. 848.
— графического определения теплоемкостей органических соединений. 2444.
— кинетический, применения меченых атомов. 1126.
— определения состава насыщенного пара. 2510.
— полярографический и диффузия электролитов. 1584.
— радиоактивных индикаторов. 1250.
— — —, изучение сублимации серебра. 1540.
— — —, исследование стеклянного электрода. 1500.
— раздельного калориметрирования, применимость в условиях ламинарного газового потока. 735.
— расчета критических температур, критических давления и dt/dP. 2218.
— — распределения тока на электродах. 1560.
— — свойств тройных систем. 2373.
— — сдвига потенциала разряда ионов. 515.
— релеевской дистилляции, определение относительных давлений паров. 1133.
— рефрактографический, исследование процессов диффузии. 1228.
— сравнительного расчета тепловых эффектов. 1105.

— струйный исследования кинетики реакций. 2582.
термодиффузии концентрирования изотопов. 1662.
— химического обмена, концентрирование N^{15}. 1356.
Методы
— расчета свойств четверных систем. 2621.
— сравнительного расчета тепловых эффектов. 593.
— и техника физико-химического исследования. Быстрые методы приближенного и точного расчетов равновесия. 1396.
— — — — —. Гидродинамическая модель сорбционной колонны. 2801.
— — — — Дифференциальное фотореле для термостата. 1144.
— — — — Запись малых интервалов температур на потенциометре ЭПП-09. 1392.
— — — — К вопросу об исследовании кинетики реакций струйным методом. 2582.
— — — — Методика изучения реакций изотопного обмена водорода в среде жидкого бромистого дейтерия. 1140.
— — — — Методика исследования реакций с газообразным кислородом при давлениях до 5000 атм. 1670.
— — — — Об увеличении чувствительности промышленных образцов автоматических самопишущих электронных потенциометров. 2585.
— — — — О применении промышленных образцов автоматических самопишущих электронных потенциометров в качестве прецизионных приборов в физико-химических исследованиях. 202.
— — — — Применение полярографа для автоматической записи поляризационных кривых в расплавленных солях. 1672.
— — — — Простое устройство для регулировки температуры криостата. 204.
— — — — Расчет физической дозы γ-излучения. 1. Доза от точечного источника. Определение толщины защиты. 457.
— — — — Сварка тонких термопар коротким импульсом тока. 685.
— — — — Серийное выращивание монокристаллов металлов из расплава. 1668.
— — — — Установка с визуальным наблюдением для исследования фазовых равновесий и объемных соотношений в газовых и жидких системах. 1877.
Механизм
— анодного окисления ClO_3'-ионов. 944.
— ингибирования процесса окисления сульфита натрия. 1707.
— инициированного крекинга бутана. 1293.
— — парафинов. 562.
— — этана. 931.
— инициированной полимеризации. 1245.
— катализа стеаратом кобальта. 2499.
— каталитического гидрирования сернистых соединений. 1860.
— — действия металлов при окислении топлив. 2022.
— образования перекиси водорода из атомов и радикалов. 763.
— — радикалов C_2, CH, CN и OH в высокочастотном разряде. 453.
— окисления метана, катализируемого окисью азота. 806.
— — твердых тугоплавких соединений титана. 1258.
— отравления железа мышьяком. 884.
— процесса электрокристаллизации на пассивированной поверхности.
— распада метана. 811.
— реакции атомов кислорода с этиленом. 588.
— — горения смеси $NO+H_2$ в пламени. 1444.
— — оксиминирования. 759.
— — фотовосстановления. 977.
— сенсибилизации внутреннего фотоэффекта иодистых солей серебра и таллия. 1007.
— текучести структурирующихся полимеров. 1903.
— фотолиза хлористого серебра. 2483
— «щелевой» коррозии железа. 2724.
— электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком Pt-электроде. 937, 1282.
Микротвердость
— гексаборидов Ca, Ba, La и Ce. 380.
— сплавов свинца и индия. 654.
— — Mg — Cd. 1273.
Модель
— металлическая, применение к молекуле акролеина. 1278.
— системы полимер-растворитель-нерастворитель. 2029.
— сорбционной колонны, гидродинамическая. 2801.
— электронная химического строения молекул. 2753.
Момент
— дипольный молекулы акролеина, вычисление. 1280.
Моменты
— дипольные двойных жидких систем, средние. 608.
— — производных дитиокарбаминовых кислот. 616.
— — замещенных стиролов и их полимеров. 193.
— — никотина. 1317.
— — органических веществ. 1707.

Напряжение
— в осадках цинка. 269.
— полимеров в высокоэластическом состоянии. 2200.
Напряженность
— цикланов, расчет. 235.
Натяжение
— поверхностное на границе раствор HCl/воздух. 1832.
— — в системе CaO — FeO — SiO_2. 1198.
— — — FeO — Fe_2O_3. 1195.
поверхностное — FeO — SiO_2 — Fe_2O_3 и MgO — SiO_2 — FeO. 1196.
— сплавов FeO — CaO — Fe_2O_3 и FeO — — Na_2O — Fe_2O_3. 1197.
— — стекла при температуре размягчения. 1579.

Обмен
— атомный, влияние длины цепи радикала на скорость. 494.

— — — изомеризации алкильного радикала на скорость. 496.
— — CH_3J^*, $CH_3CH_2J^*$, $CH_3CH_2CH_2J^*$ и $CH_3CHJ^*CH_3$ с иодом. 495.
— бромом в системе бромистый натрий — *н*-бромбутил в абсолютном ацетоне. 573.
— водородный в бензоле и нафталине. 2094, 2095.
— — в моноалкилбензолах. 2102.
— — в полиметилбензолах. 2103.
— — в полициклических соединениях. 2096.
— — в производных нафталина. 2099.
— — в толуоле. 2100.
— — в фенатрене, дифениле и *п*-терфениле. 1376.
— изотопный бромом между бромидами элементов и органическими бромопроизводными. 566.
— — водородом. 1376.
— — — между нафталином и бромистым дейтерием. 1647.
— — — методика. 1140.
— — кислородом. 1429.
— — — между ржавчиной и тяжелокислородной водой. 678.
— — между сернистыми соединениями. 2353.
— изотопный между сероуглеродом и сероводородом. 2354.
— — — CO_2 и CO на угле. 352.
— — в системе CH_3HgBr — $HgBr_2$ — — C_2H_5OH. 2356.
— — — CS_2 — H_2S — | FeS | — N_2. 1865.
— — в реакции $C_3H_7J + J^*$ —. 784.
— — углеродом. 321.
— ионный, теория динамики. 407.
— — Co^{2+} и Fe^{2+}. 69.
— натрий-водород в катионитах. 2185.
— серой между сероуглеродом и тиофеном и катализатором. 1863.
— — — сульфидированным катализатором и H_2S, COS и CS_2. 2356.
Образование
— ацетальдегида и окислов углерода при окислении бутана. 1126.
— перекиси водорода из атомов и радикалов. 763.
Объем
— жидкостей, свободный. 487.
— собственный сольватированных частиц, влияние на свойства растворенных веществ. 2016.
Объемы
— молярные и водородные связи. 144.
— — жирных кислот и эфиров. 147.
Окисление
— *н*-гексадекана инициированное двуокисью азота. 853.
— *н*-декана, инициированное бромистым водородом. 850.
— — последовательность образования продуктов. 862.
— *н*-декана солями жирных кислот кобальта и марганца. 665.
— двуокиси серы на ванадиевых катализаторах. 1801.
— — — на платиновых катализаторах. 2560.
— жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами. 847.
— медно-цинковых амальгам, анодное. 1556.
— метана атомами кислорода. 794.
— метиленового голубого, сенсибилизированное. 1346.
— окиси углерода индуцированное. 837.
— — — в пламени и в предпламенной области. 255.
— пропана в присутствии брома. 537.
— сернистого ангидрида на активированном угле. 1735.
— сульфита натрия в присутствии фенола и анилина. 2384.
— топлив, скорость. 2022.
— хлор-иона, анодное. 937.
— — — методом переменных токов. 1282
— — — в присутствии ионов ClO′ и ClO′₃ анодное. 941.
— циклогексана в присутствии стеарата кобальта. 2327.
— ClO'_3-иона, анодное. 942.
Олово
— осадки электролитические, ориентация кристаллитов. 1727.
Особые точки
— диаграмм состав — свойство. 213.

Параметры
— кристаллической решетки сплавов алюминий-марганец. 1623.
— молекул галогенидов кадмия. 159
— молекулы ZnF_2. 952.
— решетки пикриновой кислоты. 1084
— решеток аддитивных соединений пикриновой кислоты. 1085.
Парахор
— значения для замещенных фенола анизола. 1549.
— как критерий строения и состояния молекул. 1547.
Пашена
— закон, применение к разряду двойного слоя. 1925.
Перенапряжение
— водородное. 1925.
— восстановления окисного железа на стали. 2525.
— зависимость от материала электрода 629.
Письма
— в редакцию. Адсорбция смеси толуол — гептан на окисленной и графитированной сажах. 2610.
— — Влияние поверхностно-активных веществ на движение капель в жидкостях. 223.
— — — последующего нагревания фотослоя при действии окисляющегося на воздухе металла и паров перекиси водорода. 954.
— — — температуры на скорость электрохимических процессов. 2813.
— — Вторые вириальные коэффициенты для газовых растворов. 1891.
— — Выбор системы знаков для э.д.с. и электродного потенциала. 2829.
— — Высокотемпературный алюминиево — кислородный гальванический элемент. 1425.
— — Действие γ-излучения Co^{60} на концентрированные водные растворы хлористого калия. 1906.
— — Дифференциальные уравнения фазовых превращений. 2827.

— — Диэлектрическая насыщаемость полярных жидкостей. 2607.
— — Еще раз о статье Е. А. Каневского. 2125.
— — Изменение упругости паров некоторых замещенных фталимидов. 2823.
— — Изотопный обмен кислорода между свободным гидроксильным радикалом и водой. 1429.
— — Исследование поглощения ультразвука в орто- и метаксилолах. 230.
— — Каталитическое действие комплексных соединений меди на реакцию окисления полифенолов. 2831.
— — К вопросу о диаграмме состояния системы CoO — B_2O_3. 1419.
— — — о классификации чистых жидкостей. 1186.
— — — о механизме текучести структурирующихся полимеров. 1903.
— — — о приготовлении специфических адсорбентов. 1901.
— — — о связи между электропроводностью и вязкостью водных растворов сильных электролитов. 2599.
— — К вопросу о толщине первичных окисных пленок на алюминии и железе. 1900.
— — К дискуссии по теории строения молекул. 2122.
— — К механизму газовой коррозии стали. 1173.
— — К существованию радикала HO_2. 949.
— — К термодинамическому истолкованию полярографических потенциалов полуволны простых ионов металлов. 709.
— — Колебания диффузионных пламен, возникающих при ламинарном режиме истечения горючего. 708.
— — Напряженность циклов в лактамах по данным теплот сгорания. 235.
— — Некоторые новые данные о спектрах комбинационного рассеяния двухкомпонентных стекол. 1679.
— — Об аддитивности логарифма вязкости у двойных жидких систем. 228.
— — Об адсорбции селена на активированных углях. 220.
— — Об одном случае фазовых равновесий (в связи с λ-переходами). 1889.
— — Обоснование понятия энтропии как функции состояния. 2361.
— — Об условиях электрохимического равновесия в системе метан — электролит. 2820.
— — О двух методах сравнительного расчета свойств веществ. 1420.
— — О конкурирующих реакциях, протекающих при участии изомерных активных частиц. 945.
— — О некоторых недостатках развития химической термодинамики фаз переменного состава. 1896.
— — — противоречиях в теории Эренфеста о фазовых переходах второго рода. 1177.
— — — требованиях к современному рентгеновскому фазовому анализу систем, содержащих фазы переменного состава. 2588.
— — Определение константы равновесия реакции взаимодействия дициклогексиламина и аммиака. 2126.
— — — коэффициента диффузии в жидкости методом насыщения из газовой фазы. 476.
— — О пропорциональности термохимических отклонений от аддитивности и энергий сопряжения. 470.
— — Опытное подтверждение наличия оксониевой формы окиси этилена в водных растворах. 1904.
— — О равновесии изомеров дихлорбензола. 1185.
— — О расчете летучести некоторых газов. 1182.
— — О роли автотурбулизации в процессе распространения пламени в двигателе. 474.
— — О соотношении между поляризационным и омическим сопротивлениями в локальных элементах, работающих под тонкими слоями электролитов. 1427.
— — О статье Е. А. Каневского. 2125.
— — О существовании высшей перекиси водорода. 1189.
— — О теплотах образования в бинарных неорганических системах. 232.
— — — — — системах с металлическим характером связи. 2607.
— — О характере фазового превращения у галогенидов аммония. 217.
— — Поплавковые весы для изучения кинетики реакций с участием твердых тел. 1416.
— — По поводу письма Ю. А. Зайденмана. 1184.
— — — статьи «Обменные реакции дейтерированных производных бензола с амидом калия в жидком аммиаке». 714.
— — Применение Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидких смесей. 2596.
— — Разрушение водонефтяных эмульсий в неоднородном магнитном поле. 2593.
— — Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов. 466.
— — Сольватация ионов в растворах электролитов. IV. Правило термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского и теплота сольватации протона. 468.
— — Термодинамика и сверхпроводимость. (В связи с теорией фазовых переходов второго рода). 1413.
— — Термодинамически равновесные концентрации окиси азота. 1179.
— — Уравнение состояния сжатого газа. 2827.
— — IV. Электронографическое исследование строения молекулы ZnF_2. 951.

Плавление

— твердого аммиака, изменение температуры с давлением. 329.

Пламя

— распространение в процессе сгорания в дизеле. 729.

Плотности

— бинарной системы фенол — изопропилбензол. 2451.
— и показатели преломления тройных смесей фенол — вода — метилэтилкетон. 307.
— сополимеров бутадиена со стиролом. 2144.

Плотность
— вуали фотографических слоев. 169.
— и вязкость монохлоруксусной кислоты. 646.
— зарядов двойного слоя. 1927.
— оптическая растворов ванадата аммония и H_2O_2. 139.
— — фотослоя, зависимость от времени нагревания. 955.
— α-, β- и γ-фаз тантала. 1335.
Поверхностно-
— активные вещества, влияние на движение капель в жидкостях. 223.
Поверхность
— истинная платинированной платины. 1729.
Поглощение
— бутилена серной кислотой. 261.
— ультразвука в орто- и метаксилолах. 230.
Полимеризация
— замещенных стиролов, связь со строением. 190.
— изопрена со стиролом. 1753.
— метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты. 1238, 1515.
— ненасыщенных соединений, карбониевая. 1752.
Полимеры
— аморфные, ориентация. 1075.
— кристаллические, ориентация. 1201.
— структурирующиеся, о механизме текучести. 1903.
— температура стеклования. 533.
Полиморфные
— превращения в жидкой монохлоруксусной кислоте. 645.
Поляни
— соотношение, выполнимость. 789.
Поляризация катодная при электроосаждении кобальта и никеля. 1572.
— концентрационная, приближенное интегрирование уравнения. 1494.
— — при нестационарном режиме электролиза. 1485.
— — при электролизе $CuSO_4$. 1711.
— никтона в бензоле. 1317.
— при электрокристаллизации никеля из растворов $NiCl_2$. 922.
— производных дитиокарбаминовых кислот. 620.
— системы JBr — диоксан. 114.
— — JCl — диоксан. 113.
— — JCl — пиридин. 112.
— — JCl — хинолин. 111.
— спиртов в неполярных растворителях. 1067.
— стального электрода. 2296.
— электродная в расплавленных силикатах. 374.
Поляризуемость
— атомов электронная, вычисление. № 12.
Полярограмма
— анодного окисления ионов олова. 280.
Полярограммы
— разряда ионов кобальта. 281.
Полярография
— анодная в неводных растворителях, выбор фона. 1702.
— расплавов. 277.
Пористость
— защитных пленок на металле, определение. 2705.
Постоянные
— диэлектрические никотина. 1318.
— химические изопропил-, *трет.*-изобутил-, винил- и аллил-радикалов, вычисление. 2387.
Потенциал
— абсолютный, о проблеме в электрохимии. 1166.
— восстановления окисного железа на стали. 2525.
— выделения цинка, смещение. 871.
— окислительно-восстановительный фотореакции, изменение. 972.
— поляризации 0,1 M $NiCl_2$, зависимость от концентрации глицерина. 925.
— разряда ионов. 515.
— стеклянного электрода, щелочной гистерезис. 1510.
— электродный и константа основности. 1165.
F*-потенциал,
формулы расчета. 2412.
Потенциалы
— адсорбционные, неорганических кислот. 1830.
— пассивированной поверхности. 1983.
— положительных максимумов 1-го рода. 1799.
— полуволны Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+}. 712.
— разряда катионов алюминия и натрия, зависимость от состава криолитного расплава. 1767.
— свинца и индия в лимонной кислоте. 653.
— сорбционные. 1630.
— Cd, Co, Ni, Cu, Ag в расплавленных хлоридах щелочных и щелочно-земельных металлов. 278.
χ-потенциалы,
вычисление. 1465.
Потенциометры
— электронные, применение. 202.
Правило
— М. С. Вревского, применимость. 1771.
— о соприкасающихся областях разделения. 2404.
Принцип
— непрерывности. 209.
— соответствия. 24.
Проводимость
— ионная в системах FeO— SiO_2, FeO — Fe_2O_3. 3.
— электронная FeO и MnO. 3.
Проницаемость
— диэлектрическая, зависимость от температуры и концентрации. 2228.
— — силикагеля. 2519.
— — системы нитробензол— гексан в критической области. 1821.
— — — нитробензол — гептан. 2229.
— — — нитробензол — октан. 2230.
— — — и средние дипольные моменты систем анилин — диоксан и *о*-толуидин — диоксан. 614.
— — — — — — анилин — хинолин и анилин — пиридин. 612.
— — — — — — хлороформ — хинолин, анилин — эфир, хлороформ — эфир и уксусная кислота — диоксан. 613.
Работа
— выхода электрона из металла, зависимость от атомного радиуса. 635.

авновесие
- в водных растворах ванадата аммония. 134.
- жидкость — пар в бинарных системах. 1596.
- — — в системе аргон — азот. 76.
- — — — вода — муравьиная кислота. 2290.
- — — — фенол-изопропилбензол -α-метилстирол. 2451
авновесие
- жидкость—пар в системе фенол — метилэтилкетон. 56.
- — — — H_2O — SO_3. 1207.
- — — — O_2 — Кг. 589.
- раствор — пар в системе бензол — циклогексан— изопропиловый спирт. 1297.
- в реакции $VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{3+} H_2O$, константы. 140.
- — $VO^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows (VO \cdot H_2O_2)^{3+}$ константы. 138
- — $2VO_4H_2^- + H^+ \rightleftarrows V_2O_7^+H_3^-H_2O$, константы. 137.
- — $V_2O_7H_3^- + 3H^+ \rightleftarrows 2VO^+_2 + 3H_2O$, константы. 136.
- в системе пирротин — сероводород — водород. 2740
авновесия быстрый метод точного расчета. 1398.
- приближенный расчет. 1397.
- фазовые метана с парафиновыми углеводородами. 1602.
- — — метан -бензол. 1600.
- — — метан — *н* - нонан. 1598.
- — — метан — толуол. 1601.
- — — метан — 2, 2, 3 — триметилбутан. 1597.
- — — метан — циклогексан. 1599.
- — — фенол — вода — метилэтилкетон. 305.
- — — фенол — изопропилбензол. № 11
адиусы
- гидратированных ионов. 2160.
адикальные
- реакции, энергии активации. 172.
адикалы
- свободные, образование при фотореакции. 974.
азложение
- озона. 740.
- паров бензола и его производных, фотохимическое. 1044.
азность
- потенциалов на границе вода — газ. 1455.
аспределение
- объема пор, анализ различных методов вычисления. 1652.
- пор сорбентов по размерам. 1840.
- радиальное, кривая для жидкого калия 246.
- — — для ZnF_2. 951.
- — кривые для жидких Li и Na. 245.
- температуры, концентрации и скорости реакции во фронте пламени. 486.
- тока на поверхности кругового цилиндра. 1569.
- — на электродах, расчет при помощи конформных отображений. 1760.
аствoримость
- взаимная в системе фенол — вода — метилэтилкетон. 306.
— — солей лития и серебра в расплавах. 1959.
— полимеров, взаимная. 1529.
Растворы
— металлов твердые, исследование коррозионной стойкости. 651.
Реакции
— атомов кислорода с этиленом. 581.
— обмена радикально - цепные иода с иодистыми алкилами. 492.
— в пламени. 251.
— элементарные в пламени $NO + H_2$. 1418.
Резитолы
— исследование отверждения. 2656.
Ржавление
— железа в контакте с водой и воздухом. 1696.
Ртути
— изотопы радиоактивные, обогащение. 1867
Самовоспламенение
— смеси $2CO + O_2$, пределы. 838.
Светорассеяние
— растворов поливинилацетата, исследование. 1101.
Свечение
— область медленного горения CO. 839.
— — потухания. 841.
— природа точечных очагов. 732.
Свинца
— метастаннат, рентгенограмма. 1325.
Связи
— в расплавленных окислах. 10.
Связь водородная, количественное изучение. 133.
Семенов Н. Н.
— создатель теории цепных реакций (к 60-летию со дня рождения). 722.
Сенсибилизация
— фотоэффекта красителями. 1010.
Силикон
— исследование физических свойств паров. 2734.
Силициды
— переходных металлов, кристаллохимические особенности. 1526.
Синтез
— высшей перекиси H_2O_4. 2580.
Система
— из галогенидов серебра и натрия, потенциометрическое исследование. 508.
— с окисноникелевым электродом. 317.
— с окиснохромовым электродом, исследование. 314.
— фенол— вода, рентгенографическое исследование. 1319.
— H_2O — SO_3, физикохимическое исследование. 1207.
— JBr — диоксан, диэлектрические постоянные и поляризация. 113.
— JCl — диоксан, диэлектрические постоянные и поляризация. 112.
— JCl — пиридин, диэлектрические постоянные и поляризация. 112.
— JCl — хинолин, диэлектрические постоянные и поляризация. 111.
— Na_2O — Na_2SO_4 — B_2O_3, изучение расслоения. 2248.
Смещение
— гипсохромное несимметричных пирролодиметинцианинов. 168.
— π-электронов сопряженных систем. 34.

Соединения
— кислорода на серебре. 1433.
— красителей, внутрикомплексные. 46.
Сокристаллизация
— в системах с ртуть-органическими соединениями. 2771.
Сопротивление
— электрическое окисных пленок на TiC, TiB_2 и TiN. 1263.
— — удельное гексаборидов, Ca, Ba, La и Ce. 380.
— — — карбидов. 1528.
Сорбция
— бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. 1626, 1771.
— — систем, связь с адсорбцией на границе раствор — воздух. 2029.
— *н*-гексана полимерами. 1853.
— гидрированных мономеров аморфными полимерами. 2051.
— ионов серебра углями. 286.
— низкомолекулярных веществ аморфными полимерами. 1852.
— фторида серебра углем, покрытым пленкой серебра. 290.
— этилбензола полистиролом и хлористого поливинилхлоридом. 1078.
Спектр
— инфракрасный 1, 4-диоксифталазина, 4-метокси-1-фталазона, 3,6-диоксипиридазина и 3,6-диметоксипиридазина. 89.
— — микропористого стекла. 118.
— — цианурoвой и барбитуровой кислот и 2,4-диоксихинолина. 87.
— комбинационного рассеяния кетона Михлера и *п*-диметиламинобензальдегида. 2061.
— массовый бария. 1389.
— — калия. 1383.
— — лития. 1384.
— — рубидия. 1382.
— — стронция и кальция. 1390.
— поглощения кетона Михлера и *п*-диметиламинобензальдегида. 2064.
— — полидихлорстирола. 440.
— пропускания адсорбента дибензпиренхинона. 993.
— — — метиленового голубого. 988.
Спектры
— — гетероциклических соединений. 82.
— — кристаллических и аморфных полимеров. 437.
— — обычного и дейтерированного пористого стекла. 996.
— комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов. 660.
— поглощения возогнанных слоев красителей. 1028.
— — гуттаперчи при 22 и 100° С. 437.
— — инфракрасные полиамидов. 1593.
— — красителей, адсорбированных на AgJ и TlJ. 1012.
— — пигменов-сенсибилизаторов. 978.
— — политрифторхлорэтилена при разных температурах. 438.
— поглощения полихлорвинила и полиметилметакрилата. 439.
— — твердых слоев красителей. 425.
— — триэтилсиланола и диэтилсиландиола. 2275.
— — и флуоресценции растворов ароматических соединений. 1053.
— — — трифенилметановых красителей. 1052.
— — — и фосфоресценции фталимида и его производных. 1050.
— собственной фотоэлектрической чувствительности галогенидов серебра и таллия. 1009.
Сплав
— доэвтектический камфоры и нафталина. 185.
— заэвтектический камфоры и нафталина. 185.
Сплавы
— эвтектические многокомпонентные, исследование. 1438.
— эвтектического типа, модифицирование. 391.
Стекло
— борнобариевое и борнонатриевое, взаимодействие с SO_2. 2046.
Строение
— гидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$. 1813.
— молекул химическое, электронная модель. 2753
— — электронографическое исследование. 155.
— — CdF_2, $CdCl_2$ и $CdBr_2$. 157.
— молекулы CdJ_2. 158.
— молекулярных и комплексных соединений таллия. 340.
— окисей атомно-молекулярное. 2708
— окисной пленки на магнии. 1966.
— полипептидной цепи. 1591.
— сплошных спектров сложных молекул. 1048.
— и способность к полимеризации замещенных стиролов. 190.
— шлаков , химическая теория. 295.
— эвтектической колонии. 185.
— электролитических осадков цинка. 272
Структура
— кристаллическая $[ClTlC_6H_5]Cl$. 344.
— пигмента, способность к фотоокислению. 981.
— пигментов, способность к реакции фотовосстановления. 976.
— расплавов. 5.
— резолов. 2435.
— твердых тел пористая, исследование сорбционными методами. 1652, 1840
— фронта пламени. 483.
Структурообразование
— при эвтектической кристаллизации. 184
Структуры
— некоторых жидкостей. 241.
Сублимация
— серебра, изучение. 1540.
Сурьмы
— изотопы радиоактивные, обогащение. 2090.

Таутомерия
— производных гетероциклических соединений. 79.
Тафеля
— уравнение, значения коэффициента b. 1808, 1811.
Текстура
— слоев селена. 1732.
— электролитических осадков олова. 1728

емпературы
кипения ассоциированных жидкостей. 404.
— нормальных жидкостей. 396.
критические углеводородов, приближенные значения. 2218.
смешения полимеров, критические. 2144.
еплоемкость
водных растворов иодистого цезия. 899.
изопропил-, трет.-изобутил, винил- и аллил-радикалов, вычисление. 2387.
еплопроводность
водных растворов электролитов. 548.
жидких бинарных систем. 2424.
кажущаяся зависимости от водных радиусов ионов. 554.
— изоэлектронных пар ионов. 551.
— связи с числом электронов в ионе. 553.
— сульфатов Na и Be. 552.
еплота
адсорбции паров *н*-гексана на канальной саже. 2106.
испарения, как функция удельного объема фаз. 2244.
образования карбидов тантала. 1336.
еплоты
горения Ti, Si и силицидов титана. 2251.
ионизации химических элементов. 2441.
образования бинарных неорганических систем. 232.
образования боридов переходных металлов. 2058.
— гексаборидов Ca, Ba, La и Ce. 380.
— карбидов нитридов и боридов переходных металлов. 2059.
— кристаллогидратов, приближенные значения. 605.
— некоторых галогенидов, приближенные значения. 603.
— пирофосфатных комплексных ионов. 908.
— силицидов титана. 2251.
— стандартные, взаимосвязь у галогенидов третьей группы переодической системы. 597.
— хлоридов и бромидов подгруппы бериллия. 594.
— электролитов, уравнение для расчета, 2442
парообразования плавления, взаимосвязь 1105.
плавления, зависимость от давления. 329.
сгорания лактамов. 236.
смешения полимеров, интегральные. 1941, 2144.
— раствора $Ni(NO_3)_2$ с растворами пирофосфата натрия. 902.
— растворов $Cu(NO_3)_2$, $Zu(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ с растворами пирофосфата натрия. 903.
разведения растворов азотнокислых солей меди, цинка и свинца. 904.
растворения ацетатного шелка в ацетоне. 1079.
— полимеров. 1204.
— полиметакрилата в ацетоне. 1078.
— полистирола в бензоле и толуоле. 1077.
растворения полиэтилена № 2 в толуоле. 1205.
Термодинамика
— электрокапиллярных явлений в концентрированных растворах, 2066.
Ток
— диффузионный, зависимость от температуры. 2303.
— — связь с концентрацией ионов водорода. 2007.
Токи
— предельные в расплавленных электролитах. 277.
Торможение
— реакции окисления сульфита натрия. 2384.
— тангенциальных движений капли ртути. 1792.
Травление
— структурное при электрохимической полировке. 577.
Трение
— колеблющихся электронов, эффективное значение коэффициента. 2208.

Углерода
— изотопы стабильные, разделение методом противоточного химического обмена. 2070.
Ультразвук
— поглощение орто- и метаксилолами. 230.
Уровни
— электронные свободных радикалов. 442.
— энергетические π-электронов акролеина. 1279.

Фазовые
— переходы II рода и критические явления. 1821.
Фазы
— переменного состава и раствора. 206.
— сопряженные в системе фенол — вода — метилэтилкетон, составы. 311.
Флуоресценция
— при реакции фотовосстановления. 972.
Фотовосстановление
— хлорофилла, обратимое. 970.
Фотовыцветание
— адсорбированного метиленового голубого. 987.
— дибензпиренхинона и тионина. 993.
Фотодесорбция
— и фотодиссоциация молекул, адсорбированных металлами. 1308.
Фотодиссоциация
— поверхностного химического соединения кремнезема с метанолом. 1062.
Фотолиз
— хлористого серебра. 2483.
Фотопроводимость
— растворов хлорофилла. 973.
Фотореакции
— хлорофилла, сопряжение с биокаталитическими системами. 982.
Фотореакция
— обратимого выцветания красителей. 986.
Фотоэффект
— внутренний в «плавленных» слоях, спектральное распределение. 1011.
— фталоцианинов внутренний. 1019.
— в AgJ и TlJ, влияние адсорбции паров воды. 1015.
— — — механизм сесибилизации. 1016.

Функции
— кислотности водных растворов бромистоводородной и соляной кислот. 827.
— — методика определения. 835.
— распределения двуфазной системы. 2547.
— термодинамические двухатомных газов, вычисление. 2794.
— — — идеальных газов, вычисление. 2412.
— — пирофосфатных комплексов, изменение при образовании. 910.

Хроника
— Апрельское общемосковское собрание химиков. № 11.
— Заметка о лекциях академика П. А. Ребиндера. 2133.
— К 100-летию первых исследований в России по электрохимической защите металлов от морской коррозии. 2612.
— Научно-техническая конференция в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева. 1916.
— О неопубликованной работе В. А. Кистяковского «Гипотеза Планка-Аррениуса». 1910.
— От комиссии по номенклатуре химических соединений при ОХН АН СССР. 1684.
— — по химической термодинамике при отделении химических наук АН СССР. 715.
— От оргкомитета 4-го совещания по электрохимии. 716.
— Совещания по применению изотопов в катализе. 2129.
— — — метода меченых атомов в химии комплексных соединений. 2127.

Цветность
— органических соединений, теория. 34.

Шевчика
— уравнение, проверка. 1588.

Электрический слой двойной
— строение. 12.
Электровосстановление
— аллилового спирта. 1522.
— кислорода на стали. 2337.
— H_2O_2 на стальном электроде. 2294.
Электрод
— стеклянный, поведение в щелочной области. 1500.
Электродвижущая сила
— цепей, состоящих из галогенидов серебра и натрия. 510.
— — элементов $Pb|PbCl_2|Cl_2$ и $Pb|PbCl_2$ — — NaCl 50% мол.$|Cl_2$ в расплавленном состоянии. 1855.
Электродиффузия
— водорода в железо и сталь, торможение пленками металлов. 882.
Электролиз
— медных и никелевых растворов. 1710.
Электронные
— потенциометры, применение. 202.
Электроосаждение
— магния на поверхности висмута, кадмия и алюминия. 874.
— сплавов, вопросы теории. 871, 878.
— сплавов никеля с алюминием и кобальта с алюминием. 876.
— цинка с медью. 873.
Электропроводность
— бромистого кадмия и цинка в абсолютном ацетоне. 574.
— бромидов калия, натрия и бария в абсолютном ацетоне. 573.
— окислов металлов II группы. 1469.
— растворов сильных электролитов, связь с вязкостью. 2599.
Электрохимическая
— полировка. 577.
Электрохимия
— расплавленных окислов (обзор). 3.
Эмиссия
— силикатных ионообменников, кривые. 1388.
— электронов с вольфрамового острия, влияние адсорбции газов. 2539.
Энергии активации H- и D-атомов в реакциях. 174.
— активации дегидрирования и дегидратации. 1637.
— — дегидрогенизации и дегидратации. 1374.
— — радикальных реакций. 172.
— — распада радикалов. 2387.
— разрыва C — Cl — связей в хлоридах. 789.
— связи с катализатором, кинетическое определение. 1637.
— — CH_3, $CH_2=CH—CH_2^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ и $C_6H_5CH_2^{\cdot}$ с радикалами. 175.
— адсорбции гексана на графите, расчет. 2106.
— активации алкилирования бензола бутиленом. 21.
— — вспышки оксалатов и фульминатов ртути и серебра. 1090.
— — горения хлороводородных смесей, кажущаяся. 2489.
— —, зависимость от концентрации катализатора. 2039.
— — изотопного обмена в системе CH_3HgBr — $HgBr_2$ — C_2H_5OH. 2356.
— — катализа распада H_2O_2 бихроматом калия. 2040.
— — — — — бихроматом натрия. 2043.
— — катализируемых реакций, связь с адсорбционным потенциалом. 1643.
— — крекинга бутена-1. 1725.
— — носителей тока. 1471.
— — окисления этилена на серебре. 1524.
— — H/D — обмена. 825.
— — образования формальдегида. 804.
— — полимеризации замещенных стиролов. 192.
— — — метакриловой кислоты. 1247.
— — — нитрила акриловой кислоты. 1248.
Энергия активации процесса диффузии некоторых веществ в глицерине. 132.
— — разложение перекиси водорода. 1226, 1478.
— — распада метана. 815.
— — реакции горения смеси окиси азота с водородом. 919.
— — — оксиминирования. 759.
— —, связь с тепловым эффектом. 172.
— — термического распада перманганата калия. 12649.

— колебания электронов. 2206.
— обмена между электронами и акустическими массами. 2208.
— полная адсорбции паров, зависимость от заполнения поверхности. 2106.
— света фотохимических реакций хлорофилла, запасание. 968.
— свободная адсорбции паров, зависимость от заполнения поверхности. 2118.
— связи с катализатором, кинетическое определение. 1367.
— — с хромовым катализатором, влияние способа приготовления. 1367.
— смешения при образовании сплава. 515.
Энтальпия
— изменение при образовании пирофосфатных комплексов. 907.
Энтропия
— адсорбции паров, зависимость от заполнения поверхности. 2116.
—, влияние зарядов ионов на изменение. 1693.
—, изменение при ионных реакциях в растворах. 1689.
—, обоснование понятия как функции состояния. 2361.
—, формулы расчета. 2412.
Этерификация
— диэтилового эфира и уксусной кислоты на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. 2308.
Этилена
— окись, наличие оксониевой формы в растворах. 1904.
Эффект
— баллоэлектрический при распылении. 2662.
— водородный распада метана, влияние температуры. 816.
— объемный растворения KJ. 787.
— тепловой разряда иона водорода. 1163.
— тепловые реакции присоединения H-атома. 2415.
— — в ряду подобных соединений, сопоставление. 1106.
— — смешения полимеров, зависимость от степени полимеризации. 2146.

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА XXX

ВЫПУСК I

О. А. Есин. Электрохимия расплавленных окислов (обзор) 3
Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков. Алкилирование бензола олефинами III. Алкилирование бензола бутиленом 20
Е. А. Столяров и О. М. Тодес. Влияние состава и условий приготовления сплавов никеля с алюминием на свойства получаемого из них скелетного катализатора. 23
К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев. Определение констант нестойкости комплексов путем колориметрического измерения pH раствора 28
Б. И. Степанов. К теории цветности органических соединений. II 34
Д. А. Петров. О реальном распределении примесей в кристаллах, получаемых методом вытягивания из расплава и о возможностях развития этого метода. 50
С. Ш. Бык и Л. И. Щербак. Равновесие жидкость — пар системы фенол—метилэтилкетон. 56
К. А. Лаптева, Т. И. Борисова и М. Г. Слинько. Адсорбция водорода на платино-золотых сплавах 61
С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина. Изучение комплексообразовательной хроматографии с применением меченых атомов. I. Теоретические основы и изотерма ионного обмена Co^{2+} и Fe^{2+} 69
В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский. Исследование равновесия жидкости и пара в системе аргон — азот. II 76
Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. I. Инфракрасные спектры и строение оксипроизводных *N*-гетероциклического ряда 79
А. В. Киселев и И. В. Шикалова. Адсорбция жирных спиртов и фенолов из водных растворов на сажах 94
И. А. Пгека. Диэлектрические свойства комплексов галогенидов иода с некоторыми органическими соединениями 109
В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и А. В. Карякин. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения. 117
В. А. Маринин. Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в глицерине. 129
В. Н. Толмачев и Л. Н. Серпухова. Спектрофотометрическое исследование равновесий в водных растворах, содержащих ванадат аммония и перекись водорода. 134
С. С. Бацанов и В. И. Пахомов. Новые методы количественного изучения водородной связи. I. Молярные объемы 142
П. А. Акишин., В. П. Спиридонов, В. А. Наумов и Н. Г. Рамбиди. Электронографическое исследование строения молекул. III. Галогениды кадмия. 155
К. И. Покровская, И. И. Левкоев и С. В. Натансон. О комплексных соединениях полиметиновых красителей с ионами серебра. I. Об образовании серебряных комплексов карбо и поликарбоцианинами 161
А. П. Пурмаль. Энергии активации радикальных реакций 172
В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. V . . 177
Я. В. Гречный. О структурообразовании при эвтектической кристаллизации двойных сплавов. 184
А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева и В. А. Парибок. О зависимости между строением и способностью к полимеризации замещенных стиролов. 190
Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев. Термическая активация и дезактивация платиновой черни при разложении перекиси водорода. 196

Методы и техника физико-химического исследования

А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов. О применении промышленных образцов автоматических и самопишущих электронных потенциометров в качестве прецизионных приборов в физико-химических исследованиях . . . 202
А. В. Александров, В. И. Синицын и К. В. Чмутов. Простое устройство для регулировки температуры криостата . . . 204

Дискуссия

А. В. Сторонкин. Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа . . . 206

Письма в редакцию

В. Ю. Урбах. О характере фазового превращения у галогенидов аммония 217
Д. М. Чижиков, О. В. Альтшулер и Г. Н. Звиададзе. Об адсорбции селена на активированных углях . . . 220
А. И. Федосов. Влияние поверхностно-активных веществ на движение капель в жидкостях . . . 223
Д. А. Поспехов. Об аддитивности логарифма вязкости у двойных жидких систем . . . 228
Н. И. Кошкин, В. Н. Заливчий и А. Д. Зипир. Исследование поглощения ультразвука в орто и метаксилолах . . . 230
Ю. М. Голутвин. О теплотах образования в бинарных неорганических системах . . . 232
О. Н. Качинская. Напряженность циклов в лактамах по данным теплот сгорания . . . 235

Библиография

И. Г. Филатов. Рецензия на Краткий справочник физико-химических величин . . . 237

ВЫПУСК 2

О. Я. Самойлов. Структуры некоторых жидкостей. I. О результатах изучения структур одноатомных жидкостей . . . 241
А. И. Розловский. К вопросу об абсолютных значениях скорости реакции в пламени . . . 251
Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков. О поглощении бутилена серной кислотой . . . 261
К. М. Горбунова и О. С. Попова. Внутренние напряжения в электролитических осадках. I. Напряжения в осадках цинка . . . 269
Н. Г. Човнык. Полярография расплавов. I. Предельные токи в расплавленных электролитах . . . 277
Л. К. Лепинь, М. Н. Нургалиева и Г. В. Страхова. Поверхностные реакции. V. Сорбция ионов серебра беззольным углем и углем, покрытым пленкой металлического серебра . . . 286
В. А. Кожеуров. О химической теории строения шлаков . . . 295
С. Ш. Бык, Л. И. Щербак и Р. Г. Строителева. Фазовые равновесия в системе фенол — вода — метилэтилкетон. II . . . 305
И. Б. Рабинович и В. И. Веселовский. Фотоэлектрохимическое исследование оксидированных хрома, никеля и хромоникелевой стали в щелочном растворе . . . 313
В. А. Шушунов и Б. Г. Затеев. Изотопный обмен углерода между твердыми карбонами лития, натрия, калия и бария и газообразной двуокисью углерода . . . 321
Л. Ф. Верещагин и Ф. Ф. Воронов. Изменение температуры плавления твердого аммиака при высоких давлениях . . . 329
А. Б. Киселев, Ю. С. Никитин и Ю. А. Эльтеков. Усиление адсорбции органических веществ из водных растворов при сужении пор активных углей . . . 334
З. В. Звонкова. Кристаллическое строение молекулярных и комплексных соединений таллия . . . 340
В. А. Европин, Н. В. Кулькова и М. И. Темкин. Кинетика взаимодействия углекислого газа с углем и изотопный обмен . . . 348
А. И. Федосов. Термокапиллярное движение . . . 366
О. А. Есин и Л. К. Гаврилов. Электродная поляризация в расплавленных силикатах и образование двухвалентного кремния . . . 374

Г. В. Самсонов и А. Е. Гродштейн. Некоторые свойства гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов 379
С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина. Изучение комплексообразовательной хроматографии с применением меченых атомов. II. Физико-химическая характеристика цитратных и оксалатных комплексов железа (II) и кобальта (II) методами ионного обмена 383
Я. В. Гречный. О модифицировании сплавов эвтектического типа 391
А. Е. Луцкий. Молекулярные постоянные и физические свойства жидкостей. III. Температуры кипения 396
В. В. Рачинский и О. М. Тодес. Теория динамики ионного обмена. III. Динамика и кинетика ионного обмена при линейной изотерме . . 407
Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, В. В. Наумова и А. А. Жуховицкий. Об определении термического уравнения адсорбции хроматографическим методом. 417
А. Т. Вартанян. Взаимодействие между твердыми слоями красителей и парами воды при температурах выше 100° 424
Г. С. Маркова, Г. К. Садовская и В. А. Каргин. Изменение инфракрасных спектров поглощения при размягчении и затвердевании кристаллических и аморфных полимеров 437
Б. Н. Шварц и М. Е. Дяткина. Электронные уровни свободных радикалов 442
В. С. Россихин и И. Л. Цикора. Механизм образования некоторых радикалов в высокочастотном разряде. 453

Методы и техника физико-химического исследования

И. А. Калинин и П. Я. Вертебный. Расчет физической дозы γ-излучения. I. Доза от точечного источника. Определение толщины защиты 457

Дискуссия

Н. И. Кобозев. О расчетном методе М. Х. Карапетьянца 464

Письма в редакцию

И. Г. Михайлов. Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов. 466
К. П. Мищенко и Е. А. Подгорная. Сольватация ионов в растворах электролитов. IV. Правило термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского и теплота сольватации протона 468
Х. С. Багдасарьян. О пропорциональности термохимических отклонений от аддитивности и энергий сопряжения 470
М. А. Пешкин. О роли автотурбулизации в процессе распространения пламени в двигателе. 474
Н. Н. Багров, Б. И. Веркин и Д. Г. Долгополов. Определение коэффициента диффузии в жидкости методом насыщения из газовой фазы 476

ВЫПУСК 3

Задачи Журнала физической химии в свете решений XX Съезда КПСС . . . 481
А. И. Розловский. О структуре фронта пламени 483
А. Е. Луцкий. О свободном объеме жидкостей 487
М. Б. Нейман, Н. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. IV. Исследование радикально-цепных реакций изотопного обмена иодистых алкилов с элементарным иодом 492
Г. М. Панченков и В. С. Третьякова. Кинетика последовательной гетерогенной реакции первого порядка в потоке 500
А. А. Колотий. Потенциометрическое исследование расплавленных систем, состоящих из галогенидов серебра и галогенидов натрия 508
Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. I. Методы расчета сдвига потенциала разряда ионов за счет энергии смешения при образовании сплава 515
Т. И. Андрианова и О. М. Тодес. Кинетика каталитического окисления этилена на серебре 522
Г. М. Бартенев, С. А. Рейтлингер и Б. Е. Рубинштейн. Газопроницаемость и температуры стеклования полимеров 532
Р. А. Калиненко и В. В. Воеводский. Окисление пропана в присутствии брома. Роль поверхности 537
А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин. Теплопроводность водных растворов электролитов. II. Кажущиеся моляльные теплопроводности. Механизм теплопроводности. 548

А. Д. Степухович. Кинетика и механизм инициирования крекинга парафиновых углеводородов 556
Ан. Н. Несмеянов, В. Я. Кабанов, Ю. П. Трусов и М. М. Привалова. Исследование изотопного обмена брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными 566
С. И. Кричмар и В. П. Галушко. О подавлении структурного травления при электрохимической полировке 577
Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Реакции атомов кислорода с этиленом 581
В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский Исследование равновесия жидкости и пара в системе 589
М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета тепловых эффектов. I 593
О. А. Осипов, И. К. Шеломов. Диэлектрическая проницаемость и средние дипольные моменты двойных жидких систем 608
Е. Н. Гурьянова и Л. С. Кузина. Дипольные моменты производных дитиокарбаминовых кислот 616
Р. М. Васенин. Зависимость перенапряжения от материала электрода . . 629
Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев. Термическая активация и дезактивация адсорбционных платиновых катализаторов разложения перекиси водорода 639
Л. М. Катаева. Полиморфные превращения в жидкой монохлоруксусной кислоте 645
Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. I. Система 651
П. А. Акишин, В. М. Татевский, Н. Г. Рамбиди, Н. Н. Мезенцова и Р. Я. Левина. Спектры комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов 660
Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. Кинетические особенности окисления н-декана после прохождения начальной макроскопической стадии превращения катализатора 665
А. И. Бродский, А. С. Фоменко и Т. М. Абрамова. Изучение коррозии металлов при помощи тяжелого изотопа кислорода. I. Влажная атмосферная коррозия железа 676

Методы и техника физико-химического исследования

А. Г. Аникин. Сварка тонких термопар коротким импульсом тока . . . 685

Дискуссия

С. В. Маркевич. По поводу одного уравнения кинетики реакций твердых веществ 688
В. М. Новаковский. К вопросу о равновесном и стационарном потенциале водородного катода в условиях неводородной атмосферы 691
Б. Барановски. Последствия истолкования явлений термической диффузии в металлах по И. А. Одингу 696
С. И. Якубсон. О статье М. Г. Владимирской и А. А. Фотиева 698
Н. И. Кобозев. Ответ Г. К. Борескову 700
Г. К. Боресков. К вопросу о величине поверхности и каталитической активности платины, нанесенной на силикагель. Замечания в связи с ответом Н. И. Кобозева 704
П. И. Белькевич. Критические замечания к статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ» 706

Письма в редакцию

А. И. Маклаков. Колебания диффузионных пламен, возникающих при ламинарном режиме истечения горючего 708
Я. И. Турьян. К термодинамическому истолкованию полярографических потенциалов полуволны простых ионов металлов 709
А. И. Шатенштейн. По поводу статьи «Обменные реакции дейтерированных производных бензола с амидом калия в жидком аммиаке» 714

Хроника

От Комиссии по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СССР 715
От Оргкомитета 4-го совещания по электрохимии 716

Библиография

Б. Н. Суслов. Рецензия на сборник Применение ультраакустики к исследованию вещества 717

ВЫПУСК 4

Николай Николаевич Семенов — создатель теории цепных реакций (К 60-летию со дня рождения). *Н. М. Чирков* и *В. В. Воеводский* 722
В. Я. Басевич и А. С. Соколик. О роли распространения пламени в процессе сгорания в дизеле 729
А. М. Маркевич. О применимости метода раздельного калориметрирования в условиях ламинарного газового потока (на примере реакции распада озона). 735
Д. Г. Кнорре. Кинетика конденсации оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином в водно-спиртовых растворах. 753
Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. О механизме образования перекиси водорода из атомов и радикалов 763
Н. С. Ениколопян. К теории вырожденного разветвления. I. Кинетические уравнения реакций с вырожденными разветвлениями 769
М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ф. С. Дьячковский, Г. И. Лихтенштейн и А. А. Опекунов. Исследование влияния растворителя на скорость реакции изотопного обмена при давлениях до 2500 кг/см². 784
В. И. Веденеев и В. В. Воеводский. Энергия разрыва C — Cl-связей в различных хлоридах 789
Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян. Окисление метана атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона 794
Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян. Исследование кинетики начальной стадии окисления метана, катализированного окисью азота. 798
П. С. Шантарович и Б. В. Павлов. О механизме распада метана . 811
В. Б. Казанский, Р. Е. Мардалейшвили, В. П. Струнин и В. В. Воеводский. Определение константы скорости диссоциации водорода на поверхности палладия из данных по диффузии через палладий. 821
М. И. Винник, Р. П. Круглов и Н. М. Чирков. Функции кислотности водных растворов бромистоводородной и соляной кислот 827
Ф. И. Дубовицкий, М. Ф. Кузьмина. Индуцированное окисление окиси углерода. 837
Н. М. Эмануэль. Окисление жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами в начальный период развития процесса 847
Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. Кинетическая характеристика гидроперекисей как промежуточных продуктов реакции окисления н-декана. 856
Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. О последовательности образования продуктов окисления н-декана 862
Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. II. Исследование смещения потенциалов разряда ионов при образовании сплава 871
Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. III. Об условиях сближения потенциалов выделения металлов за счет энергии, выделяющейся при образовании сплава. 878
Л. И. Фрейман и В. А. Титов. Торможение электродиффузии водорода в железо и сталь поверхностными пленками некоторых металлов . . 882
Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин. Дополнительные материалы к теории совместного действия катализаторов в растворе I. Промежуточные продукты при катализе H_2O_2 солями кальция и молибдена. 889
А. Ф. Капустинский, И. И. Лепилина и О. Я. Самойлов. Золотой калориметр для работ по термохимии растворов с термометрической чувствительностью в 0,00005°. Исследование теплоемкости растворов иодистого цезия с точностью до 0,03% 896
К. Б. Ядимирский и В. П. Васильев. К термохимии пирофосфатных комплексов в растворе. 901
А. И. Розловский. Горение смесей окиси азота с водородом. I. Кинетика реакции в пламени. 912
С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич. Поляризация при электрокристаллизации никеля из растворов в водно-спиртовых смесях 992
А. Д. Степухович и Е. Г. Каплан. Кинетика и механизм распада углеводородов. I. Инициирование крекинга этана добавками азометана 928
Ю. М. Малинский. О влиянии малых количеств одного из компонентов на механические свойства сополимера. 934

Е. И. Яковлева, К. И. Розенталь и Т. С. Филиппов. О механизме электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком Pt электроде. I. Изучение кинетики реакций электрохимического окисления Cl′ и ClO′₃-ионов методом анодной полярографии 937

Письма в редакцию

В. В. Воеводский и М. И. Кабачник. О конкурирующих реакциях, протекающих при участии изомерных активных частиц 945
Р. Б. Тагиров. К существованию радикала HO_2 949
А. П. Акишин, В. П. Спиридонов и В. А. Наумов. IV. Электронографическое исследование строения молекулы 951
И. Л. Ройх. Влияние последующего нагревания фотослоя при действии окисляющегося на воздухе металла и паров перекиси водорода 954

Библиография

К. В. Астахов, В. Б. Вереникин и Б. И. Зимин. Рецензия на книгу «Методы работы с применением радиоактивных индикаторов» . . 957

ВЫПУСК 5

Академик А. Н. Теренин (К 60-летию со дня рождения) *А. Т. Вартанян* . . . 962
А. А. Красновский. Запасание энергии света при фотохимических реакциях хлорофилла и его аналогов 968
А. В. Карякин. Фотореакция обратимого выцветания красителей, адсорбированных на микропористом стекле 986
А. Н. Сидоров. Исследование адсорбции на пористом стекле при помощи инфракрасных спектров поглощения. 995
И. А. Акимов. О механизме сенсибилизации внутреннего фотоэффекта иодистых солей серебра и таллия органическими красителями 1007
Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин. Влияние паров и газов на внутренний фотоэффект фталоцианинов, содержащих различные металлы . . 1019
А. Т. Вартанян. Спектры поглощения возогнанных слоев красителей . . 1028
Н. А. Прилежаева. Фотохимический распад паров бензола и его производных. 1044
Б. С. Непорент. К вопросу о строении сплошных спектров сложных молекул 1048
Л. Н. Курбатов. Поверхностное химическое соединение кремнезема с метанолом и его фотодиссоциация 1062
А. М. Евсеев. О поляризации спиртов в неполярных растворителях . . . 1067
Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский. Исследование ориентации в высокополимерах. I. Аморфные полимеры 1075
Е. Я. Миндович. Термический анализ и рентгеноструктурное исследование аддитивных соединений пикриновой кислоты с циклическими углеводородами. 1082
В. В. Болдырев. Влияние величины навески на время задержки вспышки оксалатов и фульминатов ртути и серебра 1088
Н. Н. Знаменский. К вопросу о кинетике взаимодействия озона с резиной. 1092
В. Н. Цветков, С. Я. Котляр. Исследование растворов поливинилацетата методом светорассеяния. 1100
М. Х. Карпетьянц. Методы сравнительного расчета тепловых эффектов. II. 1104
Г. М. Панченков и В. Д. Моисеев. Масс-спектрометрический изотопный анализ фтористого бора 1118
М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. V. Образование ацетальдегида и окислов углерода при окислении бутана. 1126
Г. Г. Девятых и А. Д. Зорин. Определение относительных давлений паров $C^{13}H_4$ и O_2^{18} методом релеевской дестилляции. 1133

Методы и техника физико-химического исследования

В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн. Методика изучения реакций изотопного обмена водорода в среде жидкого бромистого дейтерия. 1140
Н. Г. Алексеев и В. А. Прохоров. Дифференциальное фотореле для термостата 1144

Дискуссия

Р. Л. Мюллер. О химических структурах тугоплавких стекол 1146
С. В. Горбачев. К теории концентрационной поляризации 1151
Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен. По поводу статьи В. П. Скрипова и В. К. Семенченко Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем 1158
М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин. К статье О. М. Полторака «Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике» 1162
М. М. Павлюченко. Ответ Б. В. Ерофееву на замечания к статье «Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел». 1169

Письма в редакцию

Н. П. Жук. К механизму газовой коррозии стали 1173
И. П. Базаров. О некоторых противоречиях в теории Эренфеста о фазовых переходах второго рода 1177
Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев. Термодинамически равновесные концентрации окиси азота 1179
Д. С. Циклис. О расчете летучести некоторых газов 1182
Е. А. Каневский. По поводу письма Ю. А. Зайденмана 1184
И. Н. Годнев и А. С. Свердлин. О равновесии изомеров дихлорбензола. 1185
Д. А. Поспехов. К вопросу о классификации чистых жидкостей 1186
Л. И. Некрасов и И. И. Скороходов. О существовании высшей перекиси водорода. 1189

ВЫПУСК 6

С. И. Попель и О. А. Есин. Поверхностное натяжение простейших оксидных систем. 1193
Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский. Исследование ориентации в высокополимерах. II. Кристаллические полимеры . . 1202
Г. П. Лучинский. Физико-химическое исследование системы H_2O —SO_3. I. Равновесие паровой и жидкой фаз в системе H_2O — SO_3 1207
Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и И. К. Прохорова. Перекисные продукты в катализе H_2O_2 солями бария и молибдена. II 1223
С. В. Горбачев и Е. П. Грабова. Рефрактографический метод исследования процессов диффузии и применение его к исследованию диффузионного растворения $CuSO_4$ 1228
Т. М. Гриценко и С. С. Медведев. Кинетика и механизм процессов полимеризации, инициированных окислительно-восстановительными системами. I. О различных механизмах инициирования процессов полимеризации в водных растворах перекисными соединениями 1238
Ан. И. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. А. Стрельников и В. Г. Фирсов. Измерение давления насыщенного пара твердых сплавов методом радиоакивных индикаторов 1250
Г. В. Самсонов и Н. К. Голубева. Некоторые закономерности и механизм окисления твердых тугоплавких соединений титана 1258
Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. II. Система Mg—Cd . . 1267
Т. Н. Рекашева. «Металлическая» модель в применении к молекуле акролеина. 1278
Л. М. Елина, Т. П. Борисова и Т. С. Филлиппов. О механизме электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком платиновом электроде. II. Исследование процесса окисления хлор-иона методом переменных токов 1282
А. Д. Степухович и Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм распада углеводородов. III. Инициирование крекинга бутана добавками азометана 1291
А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский. О равновесии раствор—пар в системе бензол — циклогексан — изопропиловый спирт 1297
П. Е. Вальнев. Фотодесорбция и фотодиссоциация молекул, адсорбированных металлами. 1308
И. А. Шска и К. Ф. Карлышева. Дипольный момент и диэлектрическая постоянная никотина. 1316
Н. В. Мохов и И. В. Кирш. Рентгенографическое исследование системы фенол — вода. 1319
Ю. Н. Веневцев и Г. С. Жданов. К вопросу о метастаннате свинца $PbSnO_3$. 1324

В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт. Границы гомогенности и зависимость термодинамических и некоторых других свойств карбидных фаз тантала от их состава и строения 1327
А. И. Чернова, В. Д. Орехов и М. А. Проскурнин. Сопряженные реакции при действии γ-излучения на водные растворы красителя метиленового голубого. 1343
А. И. Розловский. Кинетика и механизм разложения окиси азота . . 1349
Б. В. Оттесен и М. Э. Аэров. Получение концентратов N^{15} на каскадной установке методом химического обмена 1356
А. А. Баландин и А. А. Толстопятова. Кинетическое определение энергий связи как подход к теории подбора катализаторов. I. Методика исследования и опыты с окисью хрома 1367
Я. М. Варшавский и В. Р. Калиначенко. О расчетах результатов опытов по изотопному обмену водорода 1376
Г. М. Панченков, А. П. Акишин, Н. Н. Васильев, О. Т. Никитин и С. Д. Моисеев. Изотопный анализ щелочных элементов при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов 1380
П. А. Акишин, Г. М. Панченков, Н. Н. Васильев и О. Т. Никитин. Изотопный анализ Ca, Sr и Ba при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов. 1387

Методы и техника физико-химического исследования

Н. Н. Кожевников. Запись малых интервалов температур на потенциометре ЭПП-09. 1392
Л. П. Владимиров. Быстрые методы приближенного и точного расчета равновесия. 1396

Дискуссия

М. М. Павлюченко. Ответ С. В. Маркевичу 1400
В. В. Лосев. К вопросу об анодном растворении амальгамы цинка 1402
Ю. С. Саясов. О кинетике последовательных реакций различного порядка 1404
А. Д. Степухович и И. Ф. Бахарева. Ответ на замечания Ю. С. Саясова. 1407
А. Ф. Капустинский. О соотношениях между теплотами образования 1410

Письма в редакцию

М. П. Мохнаткин. Термодинамика и сверхпроводимость. (В связи с теорией фазовых переходов второго рода) 1413
В. В. Болдырев и Г. В. Сакович. Поплавковые весы для изучения кинетики реакций с участием твердых веществ. 1416
И. Н. Беляев. К вопросу о диаграмме состояния системы $CoO—B_2O_3$ . . . 1419
М. Х. Карапетьянц. О двух методах сравнительного расчета свойств веществ. 1420
Л. Н. Антипин. Высокотемпературный алюминиево-кислородный гальванический элемент. 1425
И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая. О соотношении между поляризационным и омическим сопротивлениями в локальных элементах, работающих под тонкими слоями электролитов 1427
И. А. Казарновский, Н. П. Липизин и М. В. Тихомиров. Изотопный обмен кислорода между свободным гидроксильным радикалом и водой. 1429

ВЫПУСК 7

И. Н. Поспелова, А. А. Раков и С. Я. Пшежецкий. Электрохимическое исследование свойств поверхностных соединений кислорода на серебре. 1433
Л. С. Палатник. Применение обобщенного правила центра тяжести к исследованию многокомпонентных эвтектических сплавов 1438
А. И. Розловский. Горение смесей окиси азота с водородом. II. Механизм реакции в пламени. 1444
С. И. Кричмар, Л. А. Шапунов и В. П. Галушко. О дифференциальной емкости медных анодов в H_3PO_4 1452
А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и М. А. Герович. К вопросу о разности потенциалов на границе вода — газ 1455
А. П. Находнова. Электропроводность окислов металлов. II группы периодической системы Д. И. Менделеева 1469

Г. А. Богданов и Б. Е. Рубинштейн. К теории совместного действия катализаторов в растворе. III. Кинетика каталитического разложения перекиси водорода при совместном действии сульфата меди и хромата кальция 1473
С. В. Горбачев. Расчет концентрационной поляризации при нестационарном режиме электролиза 1484
Н. А. Измайлови А. Г. Васильев. Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов. II. Поведение стеклянного электрода в щелочной области 1500
Т. М. Гриценко и С. С. Медведев. Кинетика и механизм процессов полимеризации, инициированных окислительно-восстановительными системами. II. Полимеризация метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты в водных растворах в присутствии некоторых окислительно-восстановительных систем 1513
Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин. Изучение процессов восстановления и электровосстановления аллилового спирта на платинированной платине 1521
Я. С. Уманский и Г. В. Самсонов. Некоторые кристаллохимические особенности силицидов переходных металлов 1526
Н. Ф. Комская и Г. Л. Слонимский. О взаимной растворимости полимеров. I. Физико-механические свойства резин, полученных на основе комбинации различных каучуков 1529
Б. Ф. Марков. Вычисление термодинамических констант ненасыщенных галогенидов по э. д. с. и температурному коэффициенту химических цепей и цепей Даниеля — Якоби 1537
Ю. В. Карнев и Е. З. Винтайкин. Изучение сублимации серебра методом радиоактивных индикаторов и при помощи масс-спектрометра . 1540
А. Е. Луцкий. О парахоре как критерии строения и состояния молекул . . 1547
А. И. Зебрева и М. Т. Козловский. Электрохимическое исследование медно-цинковых амальгам 1553
Л. И. Каданер. Аналитический метод расчета распределения тока на электродах 1560
З. А. Соловьева и О. А. Абраров. Влияние кислотности раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля . . 1572
М. А. Долов. Поверхностное натяжение стекла при температуре размягчения 1579
Я. П. Гохштейн. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии ионов свинца и кадмия в водных растворах KCl. и KNO_3 различной концентрации D cd^{2+}B0,1M H_2SO_4. Проверка уравнения Шевчина для максимального тока осциллографической волны . . 1584
Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлови О. А. Клюева. Изучение строения полипептидной цепи методом инфракрасных спектров поглощения . . . 1591
Я. Д. Саввина и А. С. Великовский. Равновесие жидкость — пар в бинарных системах метана с углеводородами различных групп . . 1596
Е. А. Ефимов и Н. А. Изгарышев. Влияние степени окисленности платинового анода на кинетику электрохимического выделения кислорода в растворах серной кислоты 1606
Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. I. Опыты в широком сосуде с воздухом 1615
И. Н. Фридляндер, В. А. Константинов и Н. И. Зайцева. Исследование параметра кристаллической решетки сплавов алюминий — марганец после различных видов термической обработки 1623
Г. Л. Старобинец. Сорбция бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. I. Изотермы эффективной сорбции . 1626
А. А. Баландин и А. А. Толстопятова. Кинетическое определение энергий связи, как подход к теории подбора катализаторов. II. Сравнение результатов для окиси хрома 1636
Я. М. Варшавский, В. Р. Калиначенко, С. Э. Вайсберг и А. И. Шатенштейн. Определение коэффициента распределения дейтерия при изотопном обмене водорода между нафталином и бромистым дейтерием 1647
М. М. Дубинин. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. I. Анализ различных методов вычисления распределения объема пор 1652
Г. М. Панченков и В. Д. Моисеев. Концентрирование изотопов C^{13} и O^{18} в окиси углерода методом термодиффузии 1662

Методы и техника физико-химического исследования

Б. Н. Бушманов. Серийное выращивание монокристаллов металлов из расплава 1668
Д. С. Циклис. Методика исследования реакций с газообразным кислородом при давлениях до 5000 атм 1670

Л. Н. Антипин, Ю. Б. Холманских и С. Ф. Важенин. Применение полярографа для автоматической записи поляризационных кривых в расплавленных солях. 1672

Дискуссия

Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин. Механизм влияния ионов щелочных металлов на процесс электроосаждения меди. 1676
М. М. Павлюченко. Ответ П. П. Белькевичу на его «Критические замечания». 1678

Письма в редакцию

Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб. Некоторые новые данные о спектрах комбинационного рассеяния двухкомпонентных стекол. 1679

Рецензии

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен. «Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водносолевых систем». Том II. 1682

Хроника

От комиссии по номенклатуре химических соединений при ОХН АН СССР . . 1684

ВЫПУСК 8

К. Б. Яцимирский. Об изменении энтропии при ионных реакциях в растворах. 1689
И. В. Кротов. О составе ржавчины, образующейся на железе в контакте с водой и воздухом 1696
А. П. Торопов и Я. М. Якубов. К вопросу о выборе фона для анодной полярографии в неводных растворителях 1702
Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская. К вопросу о механизме ингибирования процесса окисления сульфита натрия 1707
Г. А. Емельяненко и В. П. Галушко. Нестационарные процессы при электролизе медных и никелевых растворов. 1710
А. Д. Степухович и И. К. Кроль. Кинетика и механизм распада углеводородов. VIII. Влияние добавок бутиленов на кинетику крекинга газообразных алканов. 1718
С. М. Кочергин и В. Н. Никулин. Ориентация кристаллитов в электрических осадках олова. 1727
М. И. Николаева и А. И. Шлыгин. Изучение процесса спекания платинированной платины электрохимическими методами. III. Термическая обработка в атмосфере азота. 1729
Е. А. Шугам. Текстура слоев селена, полученных электролизом 1732
Е. Н. Овчинникова и О. К. Давтян. Об окислении сернистого ангидрида на активированном угле жидкостно-контактным методом . . . 1735
Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров. Влияние добавок окислов металлов на восстановление Mn_3O_4 углеродом. 1739
Г. Л. Слонимский и Н. Ф. Комская. О взаимной растворимости полимеров. II. Вязкость смесей каучуков и поведение их растворов . . . 1746
Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев. Совместная карбониевая полимеризация ненасыщенных соединений. 1. Исследование совместной полимеризации изопрена со стиролом 1752
Л. И. Каданер. Расчет распределения тока на электродах при помощи конформных отображений. 1760
Л. Н. Антипин. Зависимость потенциалов разряда катионов алюминия и натрия от состава криолитного расплава 1767
Г. Л. Старобинец и В. С. Комаров. Сорбция бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. II. Применимость законов Д. П. Коновалова и правила М. С. Вревского к равновесию полимер — бинарный раствор. 1771 А. Н. Харин и Л. Г. Свинцова. Динамика и кинетика адсорбции иода на углях из водных и спиртовых растворов. 1776
Т. А. Крюкова. Торможение тангенциальных движений поверхности капли ртути зарядами двойного электрического слоя и форма полярографической кривой 1792
Е. В. Гербурт-Гейбович и Г. К. Боресков. Температурная зависимость скорости окислений двуокиси серы на ванадиевых катализаторах
Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов. Исследование зависимости кинетики выделения кислорода на гладком платиновом аноде от концентрации серной кислоты 1804
В. В. Герасимов и И. Л. Розенфельд. Электрохимическая защита дуралюмина. 1816

В. К. Семенченко и М. Азимов. Фазовые переходы второго рода и критические явления. VII. Диэлектрическая проницаемость системы нитробензол-гексан в критической области 1821
Б. С. Гуренков. Адсорбционные потенциалы концентрированных растворов неорганических кислот. 1830
М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. II. Сравнение различных методов вычисления распределения по размерам объема и поверхности пор сорбентов на типичном экспериментальном материале 1840
В. А. Каргин и Т. В. Гатовская. Сорбция низкомолекулярных веществ аморфными полимерами в высокоэластическом состоянии 1852
Л. Суский. Электродвижущая сила элементов $Pb|PbCl_2|Cl_2$ и $Pb|PbCl_2$—NaCl 50 мол. % Cl_2 в расплавленном состоянии 1855
Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова и Н. П. Соколова. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов. 1. Исследование механизма каталитического гидратирования сероуглерода и тиофена 1860
В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова и В. И. Кацапов. Обогащение радиоактивных изотопов ртути. 1867
Б. А. Геллер. Концентрирование тяжелого изотопа азота термодиффузией. 1871

Методы и техника физико-химического исследования

И. Р. Кричевский, Г. Д. Ефремова. Установка с визуальным наблюдением для исследования фазовых равновесий и объемных соотношений в газовых и жидких системах 1877

Дискуссия

С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич. Сочетание концентрационной, химической и фазовой поляризаций 1880
Ф. Ф. Чешко. О статье Т. Н. Рекашевой «Металлическая модель в применении к молекуле хлорбензола» 1883
М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин. Замечания о зависимости водородного перенапряжения от природы катода в связи с работой Рютши и Делахея. 1885

Письма в редакцию

М. П. Мохнаткин. Об одном случае фазовых равновесий (в связи с λ-переходами). 1889
Ш. Д. Заалишвили. Вторые вириальные коэффициенты для газовых растворов 1891
Б. Ф. Ормонт. О некоторых недостатках развития химической термодинамики фаз переменного состава. 1896
Н. К. Андрущенко. К вопросу о толщине первичных окисных пленок на алюминии и железе 1900
З. З. Высоцкий и М. В. Поляков. К вопросу о приготовлении специфических адсорбентов. 1901
В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский и Е. В. Резцова. К вопросу о механизме текучести структурирующихся полимеров . . . 1903
П. В. Зимаков. Опытное подтверждение наличия оксониевой формы окиси этилена в водных растворах 1904
А. М. Кабакчи. Действие γ-излучения Co^{60} на концентрированные водные растворы хлористого калия 1906

Библиография

И. Н. Путилова. Рецензия на книгу «Физическая и коллоидная химия». 1908

Хроника

Ю. И. Соловьев. О неопубликованной работе В. А. Кистяковского «Гипотеза Планка-Аррениуса» 1910
И. А. Касаткина. Научно-техническая конференция в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева 1916

ВЫПУСК 9

Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова, Б. В. Дерягин. Исследования влияния химического строения на адгезию 1921
В. И. Гинзбург. Электрохимическое исследование коррозионного поведения алюминиевой бронзы в серной кислоте. 1932

Г. В. Струминский и Г. Л. Слонимский. О взаимной растворимости полимеров. III. Теплоты смешения полимеров 1941
Л. С. Палатник и И. М. Копелиович. Топо-аналитическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных эвтектических систем. 1. Тройные и четверные системы 1948
Д. С. Лесных и А. Г. Бергман. О взаимной растворимости некоторых солей лития и серебра в расплавах 1959
Н. А. Шишаков, Н. К. Андрущенко. Окисные пленки на магнии . . 1966
А. Д. Степухович и Т. Г. Колотилова. Кинетика и механизм распада углеводородов. XII. Влияние циклогексана на кинетику и механизм крекинга газообразных алканов. 1975
Л. И. Каданер, А. Х. Масик. Механизм электролитического осаждения металла на пассивированную поверхность 1983
Я. М. Колотыркин и В. М. Княжева. К вопросу об электрохимическом поведении металлов в условиях пассивации 1990
П. К. Мигаль, Я. И. Турьян и Н. И. Бондаренко. Полярографическое поведение иона водорода в различных индивидуальных и смешанных растворителях. 1. Растворы в воде, в метиловом спирте и в смесях $CH_3OH + H_2O$ 2002
И. Зульфугаров и К. В. Топчиева. Каталитическая активность и структурные характеристики алюмомагнийсиликатных катализаторов. 2011
Н. Е. Хомутов. Влияние собственного объема и сольватации на свойства растворенных веществ. 2016
А. А. Гуреев и З. А. Саблина. К вопросу о механизме каталитического действия металлов при окислении топлив, содержащих непредельные углеводороды. 2022
Г. Л. Старобинец. Сорбция бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. III. Моделирование систем полимер-растворитель — нерастворитель. 2029
Б. Е. Рубинштейн. Зависимость энергии активации реакции от концентрации катализатора. 2039
В. Т. Славянский. О взаимодействии расплавленных борнобариевого и борнонатриевого стекол с сернистым газом 2046
В. А. Каргин и Т. В. Гатовская. Сорбция гидрированных мономеров аморфными полимерами в стеклообразном состоянии. 2051
Г. В. Самсонов. Теплоты образования боридов некоторых переходных металлов. 2057
А. И. Финкельштейн. Спектры поглощения и комбинационного рассеяния кетона Михлера и парадиметиламинобензальдегида 2061
А. Н. Фрумкин. К термодинамике электрокапиллярных явлений в концентрированных растворах. 2066
Г. М. Панченков, И. А. Семиохин, А. Г. Маурина и Н. П. Ершова. Разделение стабильных изотопов углерода методом противоточного химического обмена в газовой фазе. I. 2070
И. В. Крылова и Н. И. Кобозев. Магнетохимия активных центров. 1. Каталитические свойства атомной и кристаллической фазы металлических катализаторов. 2077
В. Ю. Орлов, Н. Н. Туницкий. О температурной зависимости коэффициента разделения изотопов азота при химическом обмене между аммиаком и раствором нитрата аммония 2085
В. Д. Нефедов, Л. Н. Евтихеев. Обогащение радиоактивных изотопов сурьмы методом атомов отдачи при помощи трифенилдифторсурьмы 2090
А. И. Шатенштейн, В. Р. Калиначенко и Я. М. Варшавский. Водородный обмен между ароматическими углеводородами и жидким бромистым дейтерием 2093
А. И. Шатенштейн, Б. В. Калиначенко и Я. М. Варшавский. Водородный обмен между производными бензола и нафталина и жидким бромистым дейтерием. 2098
Н. Н. Автуль, Г. И. Березина, А. В. Киселев и И. А. Лыгина. Теплота адсорбции паров гексана на сажах. Термодинамика и адсорбционные силы. 2106

Письма в редакцию

М. И. Шахпаронов и В. М. Татевский. К дискуссии по теории строения молекул. 2122
И. А. Зайденман. О статье Е. А. Каневского 2124
И. А. Зайденман. Еще раз о статье Е. А. Каневского 2125
А. И. Наумов и Э. П. Гейдельберг. Определение константы равновесия реакции взаимодействия дициклогексиламина и аммиака. 2126

Хроника

Н. К. Давиденко. Совещание по применению меченых атомов в химии комплексных соединений . . . 2127
В. С. Чесалова. Совещание по применению изотопов в катализе . . . 2129
Н. А. Измайлов. Заметка о лекциях акад. П. А. Ребиндера . . . 2133

ВЫПУСК 10

Л. К. Качурин. Об одном уравнении флуктуационной теории фазовых превращений . . . 2137
Г. Л. Слонимский и Г. В. Струминский. О взаимной растворимости полимеров. IV. Влияние плотности упаковки молекул полимеров на их взаимную растворимость . . . 2144
А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и Ю. С. Никитин. Адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование изменений структуры алюмосиликатных катализаторов . . . 2149
Н. Е. Хомутов. О величинах радиусов гидратированных ионов . . . 2160
Н. А. Измайлов. Диссоциация электролитов в растворах . . . 2164
Е. П. Чернева, В. В. Некрасов и Н. Н. Туницкий. Исследования кинетики ионообменной сорбции. I. Кинетика полного обмена катионов . . . 2185
М. Н. Журина и О. Н. Транезникова. Вращение молекулярных групп и температурная зависимость фотоэластического коэффициента некоторых полимеров . . . 2190
С. С. Васильев. О роли электронных и акустических колебаний в кинетике возбуждения молекул в электрических разрядах . . . 2204
М. Х. Карапетьянц. Приближенный метод расчета критических температур и давлений . . . 2218
В. К. Семенченко и М. Азимов. Диэлектрическая проницаемость двойных жидких систем в критической области . . . 2228
М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова. О природе тормозящего действия поверхностноактивных веществ на электродные процессы. I. Разряд одновалентных ионов . . . 2236
Л. Д. Воляк. Теплота испарения как функция удельного объема фаз . . . 2244
В. Т. Славянский. Изучение расслоения в системе Na_2O — Na_2SO_4 — —B_2O_3 при 1200°С . . . 2248
Ю. М. Голутвин. О теплотах образования силицидов титана . . . 2251
А. А. Бундель. Образование цинкосульфидных люминофоров при отсутствии плавней и строение центров свечения . . . 2260
А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова и М. И. Темкин. Кинетика распада муравьиной кислоты в средах H_2SO_4—H_2O и P_2O_5—H_2O . . . 2267
Я. И. Рыскин и М. Г. Воронков. Молекулярная ассоциация и колебательные спектры силанолов . . . 2275
И. В. Крылова, В. И. Шехобалова и Н. И. Кобозев. Катализ и люминесценция. II. Катализ и тушение в сверхразведенных слоях . . . 2282
Н. П. Мельников и Ю. А. Цырлин. Равновесие пар — жидкость в системе вода — муравьиная кислота . . . 2290
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. II. Электровосстановление кислорода . . . 2294
П. К. Мигаль, Я. И. Турьян и Н. И. Бондаренко. Полярографическое поведение иона водорода в различных индивидуальных и смешанных растворителях. II. Растворы в этаноле, бутаноле, ацетоне и в их смесях с водой . . . 2301
К. В. Топчиева, К. Юн-Пин и Г. Н. Степанова. Парофазная этерификация уксусной кислоты и диэтилового эфира на окисных контактах . . . 2308
И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская. Диффузия и растворение в жидких растворах в критической области . . . 2315
Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль. Кинетические особенности окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта . . . 2327
В. Н. Никулин и С. М. Кочергин. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. 1. Восстановление кислорода на олове . . . 2337
Д. А. Петров и Б. А. Колачев. Использование процессов кристаллизации для получения ультрачистых веществ . . . 2340
Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и Ю. А. Лебедев. Разделение изотопов бора термодиффузией . . . 2348
Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катали-

заторе с применением метода меченых атомов. II. Исследования реакций изотопного обмена 2353
Б. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова и Н. Я. Фролов. Изучение изотопного обмена в системе CH_3HgBr — $HgBr$ — C_2H_5OH 2356

Письма в редакцию

В. И. Иовшиц. Обоснование понятия энтропии как функции состояния . . 2361

Рецензии

Н. Е. Хомутов. Рецензия на книгу H. Falkenhagen. Elektrolite 2367
К. В. Астахов и В. Б. Вереникин. О книге А. Н. Несмеянова, В. Н. Баранова, К. Б. Заборенко, Н. П. Руденко и Ю. А. Приселкова. «Практическое руководство по радиохимии» 2368

ВЫПУСК 11

С. Д. Громаков. Методы расчета свойств тройных систем по опытным данным для двойных систем 2373
Л. И. Каштанова, Н. В. Казанская. К вопросу о механизме ингибиторного действия. II. 2384
А. Д. Степухович. Равновесия в реакциях присоединения и замещения H и CH_3 радикалов с непредельными и предельными углеводородами 2387
Л. С. Палатник и А. И. Ландау. Топологическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и их неузловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях расслоения. I. 2399
Г. А. Хачкурузов и Б. И. Броунштейн. Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^2\pi$ состоянии. I 2412
И. Г. Герц и Л. П. Филиппов. Исследование теплопроводности вблизи критических точек жидких бинарных систем 2424
Я. Б. Чертков, К. И. Климов и В. Н. Зрелов. Изменения вязкости углеводородных смесей в зависимости от их химического строения 2428
В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. И. Голубенкова. Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. I. Исследование резолов 2435
И. Н. Чиокхина. Уравнение для расчета теплоты образования электролитов и теплоты ионизации химических элементов 2441
П. Г. Маслов и Маслов Ю. К методам графического определения теплоемкостей органических соединений 2444
С. Ш. Бык и Р. Г. Строителева. Фазовые равновесия в системе фенолизопропил—бензол в присутствии α-метилстирола 2451
С. С. Васильев. Кинетика возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. II. Расчет коэффициента структурного усиления процессов возбуждения электромагнитными волнами молекул, входящих в состав элементарных структурных ансамблей 2456
А. А. Бундель. Кислород как активатор цинкосульфидных люминофоров . 2469
Т. В. Антипина и М. Д. Синицина. Дегидратация этилового спирта при повышенных давлениях 5478
И. В. Крылова и Н. И. Кобозев. Магнетохимия активных центров. III. Магнитное исследование фотографического процесса 2483
А. И. Розловский. Кинетика темновой реакции хлороводородной смеси, III. Нормальное горение хлороводородных смесей 2489
Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль. О механизме катализа стеаратом кобальта в начальный период окисления циклогексана 2499
Н. Л. Ярым—Агаев и Е. А. Коган. Новый метод определения состава насыщенного пара 2510
И. В. Жиленков. Диэлектрические свойства адсорбированной на силикагеле воды в диапазоне звуковых частот 2519
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. III. Электровосстановление окислов железа 2525
О. А. Реутов, А. Г. Марковская и Р. Е. Мардалейшвили. Кинетика разложения двойных диазониевых солей типа порошком железа . 2533
С. В. Рогинский и И. И. Третьяков. Исследование адсорбции простых газов на металлических монокристаллах при помощи эмиссионного микроскопа-проектора 2539
И. З. Фишер и Б. В. Бокуть. Молекулярные функции распределения двухфазной системы 2547

Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова и Н. П. Соколова. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением меченых атомов. III. Исследование сульфидированного катализатора 2555
В. С. Чесалова и Г. К. Боресков. Удельная каталитическая активность металлов. I. Окисление двуокиси серы на платиновых катализаторах 2560
С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков. Адсорбция хлористого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты 2568
Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов и Е. Н. Еремин. Физико-химия концентрированного озона I. О синтезе высшей перекиси H_2O_4 при помощи концентрированного озона 2580
Методы и техника физико-химического исследования
С. И. Панков и Л. А. Николаев. К вопросу об исследовании кинетики реакций струйным методом 2582
А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов. Об увеличении чувствительности промышленных образцов автоматических самопишущих электронных потенциометров 2585

Письма в редакцию

Б. Ф. Ормонт и В. И. Смирнова. О некоторых требованиях к современному рентгеновскому фазовому анализу систем, содержащих фазы переменного состава 2588
Т. Ф. Иванов. Разрушение водонефтяных эмульсий в неоднородном магнитном поле 2693
Ф. П. Довженко. Применение φ-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидких смесей 2596
А. В. Измайлов. К вопросу о связи между электропроводностью и вязкостью водных растворов сильных электролитов 2599
В. А. Михайлов. Диэлектрическая насыщаемость полярных жидкостей 2602
Ю. М. Голутвин. О теплотах образования в бинарных системах с металлическим характером связи 2607
А. В. Киселев и В. В. Платова. Адсорбция смеси толуол-гептан на окисленной и графитированной саже 2610

Хроника

Н. В. Мартинец. К 100-летию первых исследований в России по электрохимической защите металлов от морской коррозии 2612
Н. М. Кулешова. Апрельское общемосковское собрание химиков . . . 2616

ВЫПУСК 12

С. Д. Громаков. Методы расчета свойств четверных систем по данным для двойных систем 2621
С. С. Бацанов. Вычисление электронной поляризуемости атомов с промежуточным характером связей 2640
И. И. Смирнова. Об энергии активации термического распада перманганата калия 2649
Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и Л. И. Голубенкова. Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. II. Исследование резитолов 2656
Г. А. Натансон. Баллоэлектрические явления при распылении водных растворов органических соединений 2662
М. Г. Каганер. Изотермический дроссель-эффект и уравнение состояния газов с полярными молекулами 2691
В. С. Набоков, Е. Н. Палеолог и Н. Д. Томашов. Адсорбционный метод определения пористости защитных пленок на металлах 2705
А. И. Розловский. Кинетика темновой реакции хлорводородной смеси. IV. Кинетика и механизм реакции в пламени 2713
И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков. Механизм «щелевой коррозии» железа в растворах хлористого натрия 2724
С. Н. Соколов. Экспериментальное исследование физических свойств паров силикона 2734
Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова. Равновесие в системе пирротин — сероводород — водород 2740
И. З. Фишер, Б. В. Бокуть. Простая модель переходного слоя жидкость — пар 2747
Д. Н. Шигорин. Об электронной модели химического строения молекул. I. 2753
В. Д. Нефедов и В. И. Кацапов. Исследование сокристаллизации в системах, включающих ртутьорганические соединения 2771

А. В. Киселев, И. В. Ковалева. О природе адсорбции паров воды активным углем 2775
Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и В. С. Чесалова. Удельная каталитическая активность платины. II. Реакция взаимодействия кислорода с водородом 2787
Л. В. Гурвич и В. В. Коробов. Вычисление термодинамических функций двухатомных газов с учетом возбуждения электронных состояний молекул 2794

Методы и техника физико-химического исследования

К. В. Чмутов и Н. В. Филатова. Гидродинамическая модель сорбционной колонны 2801
Л. Я. Давидчук и К. В. Чмутов. Простой индикатор радиоактивности 2807

Дискуссия

А. Ф. Рихтер. Линейные соотношения А. А. Дибровы 2808
О. С. Ксенжек. О перенапряжении при выделении хлора в изоэлектронных системах 2812

Письма в редакцию

А. В. Измайлов. Влияние температуры на скорость электрохимических процессов 2813
В. М. Новаковский. Об условиях электрохимического равновесия в системе металл — электролит 2820
В. П. Клочков. Упругость паров некоторых замещенных фталимидов . . . 2823
М. П. Мохнаткин. Дифференциальные уравнения фазовых превращений 2825
Л. А. Ротт. Уравнение состояния сжатого газа 2827
Г. А. Емельяненко. Выбор системы знаков для э. д. с. и электродного потенциала 2829
Л. А. Николаев и Р. Д. Корпусова. Каталитическое действие комплексных соединений меди на реакцию окисления полифенолов 2831

Рецензия

Л. А. Николаев. Рецензия на книгу «Катализ. Вопросы теории и методы исследования» 2833

Авторский указатель к XXX тому 2839
Предметный указатель к XXX тому 2852

СОДЕРЖАНИЕ

С. Д. Громаков. Методы расчета свойств четверных систем по данным для двойных систем . . . 2621
С. С. Бацанов. Вычисление электронной поляризуемости атомов с промежуточным характером связей . . . 2640
И. И. Смирнова. Об энергии активации термического распада перманганата калия . . . 2649
Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и Л. И. Голубенкова. Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. II. Исследование резитолов . . . 2656
Г. Л. Натансон. Баллоэлектрические явления при распылении водных растворов органических соединений . . . 2662
М. Г. Каганер. Изотермический дроссель-эффект и уравнение состояния газов с неполярными молекулами . . . 2691
В. С. Набоков, Е. Н. Палеолог и Н. Д. Томашов. Адсорбционный метод определения пористости защитных пленок на металлах . . . 2705
А. И. Розловский. Кинетика темновой реакции хлорводородной смеси. IV. Кинетика и механизм реакции в пламени . . . 2713
И. Л. Розенфельд и К. Маршаков. Механизм коррозии металлов в узких зазорах и щелях. I. Механизм «щелевой коррозии» железа в растворах хлористого натрия . . . 2724
С. Н. Соколов. Экспериментальное исследование физических свойств паров силикона . . . 2734
Ф. П. Ивановский, Г. С. Бескова, Р. С. Кальварская. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов IV. Равновесие в системе пирротин-сероводород—водород . . . 2740
И. З. Фишер, Б. В. Бокуть. Простая модель переходного слоя жидкость-пар 2747
Д. Н. Шигорин. Об электронной модели химического строения молекул. I 2753
В. Д. Нефедов и В. И. Кацапов. Исследование сокристаллизации в системах, включающих ртутьорганические соединения . . . 2771
А. В. Киселев, Н. В. Ковалева. О природе адсорбции паров воды активным углем . . . 2775
Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и В. С. Чесалова. Удельная каталитическая активность платины. II. Реакция взаимодействия кислорода с водородом . . . 2787
Л. В. Гурвич и В. В. Коробов. Вычисление термодинамических функций двухатомных газов с учетом возбуждения электронных состояний молекул . . . 2794

Методы и техника физико-химического исследования

К. В. Чмутов и Н. В. Филатова. Гидродинамическая модель сорбционной колонны . . . 2801
Л. Я. Давидчук и К. В. Чмутов. Простой индикатор радиоактивности . . . 2807

Дискуссия

А. Ф. Рихтер. Линейные соотношения А. А. Дибровы в изоэлектронных системах . . . 2808
О. С. Ксенжек. О перенапряжении при выделении хлора . . . 2812

Письма в редакцию

А. В. Измайлов. Влияние температуры на скорость электрохимических процессов . . . 2813
В. М. Новаковский. Об условиях электрохимического равновесия в системе металл-электролит . . . 2820
В. П. Клочков. Упругость паров некоторых замещенных фталимидов . . . 2823
М. П. Мохнаткин. Дифференциальные уравнения фазовых превращений 2825

Л. А. Ротт. Уравнение состояния сжатого газа 2827
Г. А. Емельяненко. Выбор системы знаков для э. д. с. и электродного потенциала. 2829
Р. Д. Корпусова и Л. А. Николаев. Каталитическое действие комплексных соединений меди на реакцию окисления полифенолов 2831

Рецензии

Л. А. Николаев. Рецензия на сборник Катализ. Вопросы теории и методы исследования. 2833

Хроника

От комиссии по химической термодинамике при ОХН АН СССР 2837
Авторский указатель к XXX тому 2839
Предметный указатель к XXX тому 2852

ИЗВЕЩЕНИЕ

Комиссия по высокомолекулярным соединениям при Отделении химических наук АН СССР сообщает, что IX Конференция по высокомолекулярным соединениям, созываемая Академией наук СССР совместно с Министерством высшего образования СССР, состоится в г. Москве с 28 января по 2 февраля 1957 г.

Конференция посвящена новым экспериментальным работам по теории синтеза высомолекулярных соединений, реакциям в цепи и химическим свойствам полимеров, структуре и физико-механическим свойствам полимеров процессам старения и применения полимерных материалов.

Обсуждение докладов будет проходить в соответствующих секциях. Тезисы докладов будут разосланы Оргкомитетом одновременно с программой и пригласительными билетами до 1 января 1957 г. по заявкам от учреждений и предприятий, заинтересованных в работе конференции.

Заявки на пригласительные билеты желательно составлять с персональным списком участников и направлять их своевременно в Оргкомитет (Москва, Б. Калужская, 14, корп. 2, Отделение химических наук АН СССР для Оргкомитета IX Конференции по ВМС) с указанием адреса куда посылать пригласительные билеты.

Просьба в заявках на пригласительные билеты указать нуждаемость в гостиницах.

Комиссия по высокомолекулярным
соединениям ОХН АН СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени Л. Я. КАРПОВА

ОБЪЯВЛЯЕТ КОНКУРС

на соискание премии им. А. Н. Баха за лучшую работу в области физической химии.

Размер премии — 7500 рублей

Премия им. А. Н. Баха присуждается за оригинальные выдающиеся исследования в области физической химии, опубликованные в предыдущие 3 года, содержащие новые открытия, наблюдения или обобщения, имеющие крупное научное значение.

Премии им. А. Н. Баха могут быть удостоены исключительно ученые труды советских граждан, их авторских коллективов и советских учреждений. Работы могут представлятся научными обществами, научно-исследовательскими учреждениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными учеными СССР.

Работы представляются на русском языке в 3 экземплярах, отпечатанные на пишущей машинке или типографским способом.

Работы надо направлять на имя директора ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского Физико-химического института им. Л. Я. Карпова (Москва, ул. Обуха, 10) с надписью «На соискание премии им. А. Н. Баха».

Срок представления работ — до 1 апреля 1957 года.

Т-11769 Подписано к печати 25/XII 1956 г. Печ. л. 22,6+1 вкл. Уч.-изд. л. 25,3
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 8 1/4 Зак. 995. Тираж 4275 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.